

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 DÉCEMBRE 1930.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON LECORNU.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** souhaite la bienvenue à M. **RAOUL GAUTIER**, directeur honoraire de l'Observatoire de Genève, qui assiste à la séance.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur le titrage de l'acide phosphorique.

Note de M. **P. VILLARD**.

On sait depuis longtemps que la soude se prête mal au titrage de l'acide orthophosphorique; seule la saturation de la première fonction est bien accusée par l'hélianthine que Joly ⁽¹⁾ a été le premier, je crois, à utiliser en acidimétrie; la seconde fonction qui, exigeant deux fois plus de soude, devrait donner une approximation meilleure, est mal indiquée par le réactif coloré correspondant qui est la phtaléine : le virage commence trop tôt et ne s'effectue que très progressivement.

Joly (*loc. cit.*) avait montré qu'en substituant la baryte à la soude on obtient des titrages précis, à la condition de suivre un mode opératoire particulier, consistant à laisser d'abord cristalliser le précipité qui se forme quand on commence à neutraliser la seconde fonction acide, puis à ne continuer l'opération qu'assez lentement pour que le précipité provoqué par les additions successives de baryte ait le temps de cristalliser à son tour au contact des cristaux déjà obtenus.

M. Cavalier ⁽²⁾ a perfectionné cette méthode en accélérant la première

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 94, 1882, p. 529; 100, 1885, p. 55; 102, 1886, p. 316.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 25, 1901, p. 795 et 903.

crystallisation par chauffage, les reste de l'opération s'effectuant toujours à froid.

Avec la chaux, dont l'emploi a été également étudié par M. Cavalier (*loc. cit.*), les résultats sont notablement différents des précédents : à froid, et en opérant avec une extrême lenteur (durée du titrage 3 heures environ), la phtaléine vire bien dès que la seconde fonction acide est saturée; mais à chaud, et en versant rapidement la liqueur alcaline, de préférence étendue ($\frac{N}{100}$), le virage ne se produit que lors de la neutralisation complète des trois fonctions acides.

Berthelot ⁽¹⁾ avait également noté le virage de la phtaléine à 2,8 molécules, pour une concentration de $\frac{N}{50}$.

La cause de ces divergences paraît être demeurée assez obscure; il y avait un certain intérêt à la rechercher.

Quand on verse de la soude dans une solution phosphorique, tous les phosphates successivement formés restent dissous; les réactions s'effectuent pour ainsi dire instantanément, l'équilibre est constamment atteint, il est stable et définitif. Aucune trace de soude ne doit par suite rester libre tant que les trois fonctions ne sont pas saturées. C'est seulement alors que devrait virer la phtaléine; le bleu C4B virerait d'ailleurs de même.

Ce n'est pas ce qu'on observe, et la raison en est que le phosphate trisodique, et aussi le phosphate disodique, sont partiellement hydrolysés. De là le virage prématuré, commençant quand il n'y a encore que du phosphate disodique, puis accusant par une coloration croissante les progrès de l'hydrolyse, sans discontinuité nette au moment où apparaît le phosphate trisodique. Quant au bleu C4B, sensible seulement aux alcalis réellement libres, il ne vire, comme on le sait, que tout près de la saturation des trois fonctions acides.

Avec la baryte, seule la formation du phosphate monométallique soluble se fait comme pour la soude et donne de même le virage de l'hélianthine. Il en est ensuite tout autrement : dès qu'on a versé plus d'une molécule de baryte pour deux molécules d'acide, un précipité gélatineux ⁽²⁾, pratique-

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 1277.

⁽²⁾ Joly admettait que ce précipité est constitué par du phosphate tribarytique, qui se transformerait ensuite en phosphate bibarytique. Cela paraît difficile à comprendre : on observe, en effet, sans peine, un virage avec 2,3 ou 2,4 BaO pour 2 PO₄H³, le précipité étant gélatineux; si cette baryte était tout entière à l'état de phosphate tribasique, une partie notable de l'acide serait libre, ou plutôt donnerait du phosphate monobarytique soluble, et la liqueur ne pourrait pas être alcaline.

ment insoluble, apparaît, qui ne peut agir sur la phtaléine. Quand on aura saturé exactement les deux premières fonctions, la liqueur ne sera plus que de l'eau pure, et aucun virage prématuré ne pourra se produire.

De nouvelles additions de baryte tendront à transformer le précipité en phosphate tribarytique, et deux cas extrêmes peuvent alors se présenter :

1° La réaction aura lieu comme dans le cas de la soude; le phosphate tribarytique étant insoluble, la liqueur sera toujours de l'eau pure, jusqu'à ce que, la troisième fonction étant à son tour saturée, tout supplément de baryte rende la liqueur alcaline, faisant virer la phtaléine et le bleu C4B. Dans ce cas l'acide phosphorique apparaîtra comme *tribasique*.

2° La réaction n'aura pas lieu; la liqueur deviendra alcaline dès qu'on dépassera la saturation de la seconde fonction; la baryte ajoutée demeurera libre et fera virer la phtaléine ainsi que le bleu C4B; l'acide se comportera comme *bibasique*.

Ce qu'on observe en ne faisant pas cristalliser le premier précipité est intermédiaire, mais se rapproche du premier cas. Le virage de la phtaléine n'a guère lieu au-dessous de 2,3 BaO pour $2\text{PO}^+\text{H}^3$, et n'est pas alors persistant; très facilement on arrive à ce que le virage ne se produise que pour 2,5 ou 2,6 BaO, et il n'est pas encore très stable. La combinaison a donc lieu, mais elle est incomplète.

Si l'on fait au contraire cristalliser le précipité comme le recommandait Joly, une seule goutte d'eau de baryte au delà de 2 BaO suffit pour colorer franchement la phtaléine; la combinaison n'a pas lieu, c'est le second cas.

Cet équilibre est toutefois précaire : la combinaison, rendue difficile par l'état cristallin du précipité dont l'énergie est diminuée ainsi que la surface, demeure cependant possible; pour l'observer il suffit en effet d'attendre, ou de chauffer vers 60°; un nouveau virage peut être alors obtenu, puis un troisième, etc., jusqu'à ce qu'on soit arrivé à 2,7 BaO et parfois au delà. On verra plus loin qu'à chaud on peut atteindre presque exactement 3 BaO; on revient ainsi au premier cas.

On voit que la condition nécessaire et suffisante pour qu'on obtienne le virage net dès la saturation exacte de la seconde fonction est que la formation du phosphate tribarytique soit empêchée ou très ralentie, ce qui, pratiquement, fait de l'acide phosphorique un acide seulement bibasique.

Cette condition est précisément réalisée dans la méthode de Joly.

Je rapporte sommairement quelques résultats d'expériences :

1° On verse assez rapidement l'eau de baryte dans la solution phosphorique : le virage n'a lieu que vers 2,5-2,6 BaO (pour $2\text{P}^2\text{O}^+\text{H}^3$), mais il n'est pas très

durable, ce qui permet d'ajouter à nouveau de la baryte et d'arriver à une saturation un peu plus complète.

Si l'on va plus vite encore et qu'on verse le plus rapidement possible 2,7 BaO environ, la coloration de la phtaléine est d'abord intense, puis s'efface peu à peu. Par de nouvelles additions, très ménagées, on peut atteindre 2,75 et même 2,80 BaO, mais les dernières neutralisations peuvent exiger plusieurs jours. La combinaison a donc lieu, restant toutefois incomplète.

En opérant au contraire lentement, le précipité a le temps de se rassembler un peu; la réaction devient moins facile et le premier virage a lieu vers 2,3 BaO; il disparaît d'ailleurs assez vite, et une série de virages, de plus en plus persistants, peut être observée comme précédemment; mais on dépasse difficilement 2,6 BaO et il peut être nécessaire d'attendre plusieurs jours pour passer de 2,54 à 2,6 BaO par exemple.

Tous les virages obtenus au-dessous de 2,7 BaO disparaissent immédiatement si l'on chauffe.

2° On fait cristalliser le précipité obtenu avec 1,5 à 1,8 BaO; le virage a nettement lieu dès qu'on dépasse 2 BaO; mais le dévirage se produit encore spontanément, parfois en quelques minutes, et très vite si l'on chauffe. Un second virage peut alors être obtenu après refroidissement, et ainsi de suite, jusqu'à atteindre encore 2,75 BaO. Il est d'ailleurs facile d'aller plus loin; il suffit d'opérer vers 100°, en agitant constamment, et de verser la baryte par quantités de plus en plus petites. On observe ainsi une longue série de virages fugitifs, et la coloration ne devient définitive que vers 2,97-3,00 BaO.

La combinaison est donc toujours possible; le chauffage la facilite; elle est simplement freinée par l'état cristallin du précipité.

3° On fait cristalliser le précipité comme précédemment, mais on remplace la phtaléine par le bleu C4B. Le virage a également lieu quand on dépasse 2 BaO; il est seulement moins précis; néanmoins l'expérience suffit à bien montrer qu'avec la baryte les virages sont dus à la présence de base réellement libre.

La chaux donne des résultats analogues aux précédents, mais d'une observation beaucoup plus difficile, en raison de ce fait, mis en évidence par M. Cavalier, que le précipité ne cristallise que très lentement, surtout en liqueurs étendues. Le phosphate tricalcique se forme en conséquence aisément, et si, par exemple, l'expérience est faite rapidement, à chaud, avec une liqueur peu concentrée, le virage n'a lieu que pour 3CaO; l'acide est tribasique pour la phtaléine.

Dans ce qui précède, je n'ai pas fait allusion aux phosphates trétramétalliques dont l'existence est cependant certaine (Berthelot, *loc. cit.*). Ces composés ne prennent en effet naissance qu'en présence d'un excès considérable de base, ce qui n'est évidemment pas le cas dans des opérations de titrage.

M. DE LAUNAY fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage qu'il vient de publier sous le titre de *TECHNIQUE INDUSTRIELLE. Cours professé à l'École des Sciences Politiques*. Sans être un ouvrage scientifique, c'est un exposé méthodique des services que la Science rend à l'Industrie dans toutes les branches de la technique moderne et la mise en lumière des principes généraux qui président à ces applications sous le nom aujourd'hui en faveur de « rationalisation ».

M. A. BRACHET, par l'organe de M. M. CAULLERY, offre à l'Académie la seconde édition de son livre *L'œuf et les facteurs de l'ontogenèse*. La plupart des chapitres de ce livre ont été remaniés profondément; un chapitre nouveau sur les *Centres organisateurs et les propriétés des localisations germinales* a dû être ajouté à l'ouvrage primitif, en raison des progrès de l'embryogénie expérimentale en ces dernières années.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un membre de la Section de mécanique en remplacement de M. Sebert décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 58,

M. Émile Jouguet	obtient	48	suffrages
M. Henri Villat	»	6	»
M. Prosper Charbonnier	»	3	»
M. Louis de Broglie	»	1	»

M. ÉMILE JOUGUET, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

SIR ARNOLD THEILER est élu Correspondant pour la Section d'économie rurale, en remplacement de M. Paul Wagner décédé, par 32 suffrages contre 4 à M. Costantino Gorini, 4 à M. Erick Tschermak.

PLIS CACHETÉS.

M. **J. BOUCHER** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 13 février 1928 et enregistré sous le n° 9948.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une *Note sur une propriété nouvelle ou peu connue des radicelles de l'orge germée des brasseries.*

(Renvoi à la Section de chimie.)

CORRESPONDANCE.

M. **EDMOND SERGENT**, élu Correspondant pour la Section d'économie rurale, adresse des remerciements à l'Académie.

M. le **MINISTRE DE L'AIR** invite les Membres de l'Académie à assister à la réception donnée à l'occasion de la réunion à Paris du *Congrès international de la Sécurité Aérienne*.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Carte géologique du Congo belge*, par P. FOURMARIER. (Présenté par M. L. Cayeux.)

2° *Essai sur la probabilité de l'existence d'une règle de symétrie dans l'architecture de l'écorce terrestre*, par P. FOURMARIER. (Présenté par M. L. Cayeux.)

3° **EDMOND LÉRY**. *Le P. Sébastien Truchet, Membre honoraire de l'Académie des Sciences (1657-1729). Ses travaux à Versailles et à Marly*. (Présenté par M. M. d'Ocagne.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *La généralisation de la méthode de Jacobi-Mayer.* Note ⁽¹⁾ de M. G. PFEIFFER.

Prenons un système complet d'équations aux dérivées partielles du premier ordre d'une fonction inconnue

$$(I) \quad H_1 = 0, \quad H_2 = 0, \quad \dots, \quad H_{m-1} = 0, \quad H_m = 0,$$

pour lequel

$$(2) \quad \Delta = \frac{\mathcal{O}(H_1, H_2, \dots, H_m)}{\mathcal{O}(p_1, p_2, \dots, p_m)} \neq 0,$$

en tenant compte des équations (1), quand z est absent, et pour lequel

$$(3) \quad \Delta = \frac{\mathcal{O}(H_1, H_2, \dots, H_m)}{\mathcal{O}(p_1, p_2, \dots, p_m)} \neq 0, \quad \nabla = \frac{\mathcal{O}(H_1, H_2, \dots, H_m)}{\mathcal{O}(z, p_1, \dots, p_{m-1})} \neq 0,$$

en tenant compte des équations (i), quand z y entre.

En élargissant les recherches de Ph. Gilbert ⁽²⁾, on obtiendra le théorème général :

« Si le système (1) est complet, alors tout système, qui lui est algébriquement équivalent, est aussi complet. »

Le système (1) sera appelé *système de systèmes complets successifs*, si, en enlevant par une ses équations, nous obtenons des systèmes complets.

Posons que le système complet (1) ne renferme pas la fonction z ; amenons-le à la forme

[illegible]

qui présente un *système de systèmes complets successifs*. Nous appellerons la forme (4) *système fondamental*.

En exposant la méthode de Jacobi-Mayer d'intégration des systèmes complets des équations non linéaires, qui ne contiennent pas la fonction z , on n'a pas besoin de réduire le système donné (1) à la forme d'involution; il suffit de le remplacer par le système fondamental (4).

(¹) Séance du 3 novembre 1930.

(²) P. MANSION, *Theorie der part. Diff. gleich. erst. Ordn.*, Berlin, 1892, p. 164-170.

Ajoutons au système (4) la relation

$$(5) \quad \Phi(x_1, \dots, x_n, p_{m+1}, \dots, p_n) = a,$$

et demandons qu'elle donne, ensemble avec les équations (4), un système complet; alors la fonction Φ est l'intégrale du système complet

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} X_1(\Phi) &= \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} - \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_2} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} - \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_3} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} - \dots - \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_m} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_m} \\ &\quad - \sum_{j=m+1}^n \left\{ \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_j} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} - \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial x_j} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial p_j} \right\} = 0, \\ X_2(\Phi) &= \dots \dots \dots \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} - \left[\frac{\partial \varphi_2}{\partial p_3} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} - \dots - \left[\frac{\partial \varphi_2}{\partial p_m} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_m} \\ &\quad - \sum_{j=m+1}^n \left\{ \left[\frac{\partial \varphi_2}{\partial p_j} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} - \left[\frac{\partial \varphi_2}{\partial x_j} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial p_j} \right\} = 0, \\ &\dots \dots \dots \\ X_m(\Phi) &= \dots \dots \dots \frac{\partial \Phi}{\partial x_m} \\ &\quad - \sum_{j=m+1}^n \left\{ \left[\frac{\partial \varphi_m}{\partial p_j} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} - \left[\frac{\partial \varphi_m}{\partial x_j} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial p_j} \right\} = 0; \end{aligned} \right.$$

les [] indiquent que les quantités p_1, \dots, p_m sont tirées des équations (1).

Le système (6) appartient au type des *systèmes de systèmes complets successifs* linéaires et homogènes, qui généralisent le système de Jacobi. Ses opérateurs différentiels s'écrivent immédiatement (1).

Au cours de l'intégration pratique, il est souvent avantageux de prendre, au lieu des systèmes en involution ou fondamental, une telle forme du système (1), où m quantités, non adjointes, de la série $x_1, \dots, x_n, p_1, \dots, p_n$ s'expriment successivement par les autres.

Admettons que le système complet (1) renferme la fonction z ; amenons-le aux formes

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} f_1 &= p_1 - \varphi_1(x_1, \dots, x_n, z, p_2, \dots, p_m, p_{m+1}, \dots, p_n) = 0, \\ f_2 &= p_2 - \varphi_2(x_1, \dots, x_n, z, p_3, \dots, p_m, p_{m+1}, \dots, p_n) = 0, \\ &\dots \dots \dots \\ f_m &= p_m - \varphi_m(x_1, \dots, x_n, z, p_{m+1}, \dots, p_n) = 0; \end{aligned} \right.$$

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} G_0 &= z - \omega_0(x_1, \dots, x_n, p_1, \dots, p_{m-1}, p_m, \dots, p_n) = 0, \\ G_1 &= p_1 - \omega_1(x_1, \dots, x_n, p_2, \dots, p_{m-1}, p_m, \dots, p_n) = 0, \\ &\dots \dots \dots \\ G_{m-1} &= p_{m-1} - \omega_{m-1}(x_1, \dots, x_n, p_m, \dots, p_n) = 0, \end{aligned} \right.$$

(1) G. PFEIFFER, *Sur les opérateurs...* (Comptes rendus, 190, 1930, p. 909-911).

qui présentent les *systèmes de systèmes complets successifs*. La première de ces formes, mais non la seconde, sera appelée *système fondamental*.

En exposant la méthode de Jacobi-Mayer d'intégration des systèmes complets des équations non linéaires, qui contiennent la fonction z , on n'a pas besoin de réduire le système donné (1) à la forme d'involution, il suffit de le remplacer par le système fondamental (7).

Ajoutons au système (7) la relation

$$(9) \quad \Phi(x_1, \dots, x_n, z, p_{m+1}, \dots, p_n) = a,$$

et demandons qu'elle donne, ensemble avec les équations (7), un système complet; alors, la fonction Φ est l'intégrale du système complet :

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} X_1(\Phi) &= \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} - \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_2} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} - \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_3} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} - \dots - \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_m} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_m} \\ &\quad + \left\{ [p_1] - \sum_{j=2}^m \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_j} \right] [p_j] - \sum_{j=m+1}^n \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_j} \right] p_j \right\} \frac{\partial \Phi}{\partial z} \\ &\quad - \sum_{j=m+1}^n \left\{ \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_j} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} - \left(\left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial x_j} \right] + \left[\frac{\partial \varphi_1}{\partial z} \right] p_j \right) \frac{\partial \Phi}{\partial p_j} \right\} = 0, \\ X_2(\Phi) &= \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} - \left[\frac{\partial \varphi_2}{\partial p_3} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} - \dots - \left[\frac{\partial \varphi_2}{\partial p_m} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_m} \\ &\quad + \left\{ [p_2] - \sum_{j=3}^m \left[\frac{\partial \varphi_2}{\partial p_j} \right] [p_j] - \sum_{j=m+1}^n \left[\frac{\partial \varphi_2}{\partial p_j} \right] p_j \right\} \frac{\partial \Phi}{\partial z} \\ &\quad - \sum_{j=m+1}^n \left\{ \left[\frac{\partial \varphi_2}{\partial p_j} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} - \left(\left[\frac{\partial \varphi_2}{\partial x_j} \right] + \left[\frac{\partial \varphi_2}{\partial z} \right] p_j \right) \frac{\partial \Phi}{\partial p_j} \right\} = 0, \\ &\dots \dots \dots \\ X_m(\Phi) &= \frac{\partial \Phi}{\partial x_m} + \left\{ [p_m] - \sum_{j=m+1}^n \left[\frac{\partial \varphi_m}{\partial p_j} \right] p_j \right\} \frac{\partial \Phi}{\partial z} \\ &\quad - \sum_{j=m+1}^n \left\{ \left[\frac{\partial \varphi_m}{\partial p_j} \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} - \left(\left[\frac{\partial \varphi_m}{\partial x_j} \right] + \left[\frac{\partial \varphi_m}{\partial z} \right] p_j \right) \frac{\partial \Phi}{\partial p_j} \right\} = 0; \end{aligned} \right.$$

les [] indiquent que les quantités p_1, \dots, p_m sont tirées des équations (1).

Le système (10) appartient au type des *systèmes de systèmes complets successifs* linéaires et homogènes qui généralisent le système de Jacobi.

Le système des équations linéaires, lié au système (8), est complet, mais n'est pas du type des systèmes généralisant le système de Jacobi.

De là découle que le système fondamental l'emporte sur le système (8).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Extension des résultats concernant certains problèmes de données à la frontière.* Note⁽¹⁾ de M. GEORGES GIRAUD.

Considérons l'équation aux dérivées partielles du type elliptique

$$\mathcal{F}u = \sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 u}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} + \sum_{\alpha} b_{\alpha} \frac{\partial u}{\partial x_\alpha} + cu = f(X)$$

$$(\alpha, \beta = 1, 2, \dots, m; a_{\alpha, \beta} = a_{\beta, \alpha});$$

les solutions élémentaires particulières qui permettent de résoudre complètement certains problèmes de données à la frontière⁽²⁾ permettent de le faire même dans des cas où l'équation adjointe n'existe pas.

D'une façon précise, supposons qu'à l'extérieur d'une région bornée les coefficients de l'équation ci-dessus se réduisent à ceux de

$$\sum_{\alpha} \frac{\partial^2 u}{\partial x_\alpha^2} - g^2 u = 0 \quad (g > 0);$$

nous nommons ici *solution élémentaire principale* de l'équation $\mathcal{F}u = 0$ la fonction $G(X, \Xi)$ qui satisfait à l'équation relativement à X , devient infinie comme une des expressions

$$2^{-\frac{m}{2}} \pi^{-\frac{m}{2}} \Gamma\left(\frac{m}{2} - 1\right) [\sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha, \beta}(\Xi) (x_\alpha - \xi_\alpha)(x_\beta - \xi_\beta)]^{\frac{2-m}{2}} \quad (m > 2),$$

$$-\frac{1}{2\pi} \log \sqrt{\sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha, \beta}(\Xi) (x_\alpha - \xi_\alpha)(x_\beta - \xi_\beta)} \quad (m = 2),$$

quand X tend vers Ξ et s'annule quand X s'éloigne indéfiniment (les $A_{\alpha, \beta}$ sont les mineurs du déterminant des $a_{\alpha, \beta}$ supposé égal à un). La fonction G existe si tous les coefficients $a_{\alpha, \beta}$, b_α , c sont lipschitziens d'exposant quelconque et si, en outre, c est négatif ou nul dans tout l'espace.

Supposons, en outre, que les dérivées des $a_{\alpha, \beta}$ existent et soient lipschitziennes et posons, en considérant un domaine borné \mathcal{D} ouvert dont la frontière \mathcal{S} a pour cosinus directeurs de sa normale extérieure les ϖ_α , et en nous donnant une fonction ψ continue sur \mathcal{S} ,

$$\Theta u = \sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha, \beta} \varpi_\alpha \frac{\partial u}{\partial x_\beta} + \psi u,$$

$$Zu = \sum_{\alpha, \beta} \varpi_\alpha \frac{\partial}{\partial x_\beta} (a_{\alpha, \beta} u) + (\psi - \sum_{\alpha} b_\alpha \varpi_\alpha) u.$$

⁽¹⁾ Séance du 1^{er} décembre 1930.

⁽²⁾ *Annales de l'École Normale supérieure*, 47, 1930, p. 197-266.

On peut alors démontrer que, si les dérivées de u sont continues dans $\mathcal{O} + \mathcal{S}$ et les dérivées secondes bornées dans \mathcal{O} ,

$$\begin{aligned} & \int_{\mathcal{O}}^{(m)} G(X, A) \mathcal{T} u(A) dV_A \\ &= \int_{\mathcal{S}}^{(m-1)} [G(X, A) \Theta u(A) - u(A) Z G(X, A)] dS_A - u(X), \end{aligned}$$

quel que soit X dans \mathcal{O} . On démontre de plus que, si

$$\int_{\mathcal{O}}^{(m)} G(X, A) \varphi(A) dV_A = 0,$$

et si φ est continu, φ est nul dans \mathcal{O} .

Supposons maintenant que $G(X, \Xi)$ soit solution élémentaire principale seulement de $\mathcal{T}u = \chi u$, en supposant c continu, mais $c - \chi \leq 0$ et lipschitzien et χ nul hors d'une région bornée. Alors si la fonction continue $f(X)$ et la fonction u dont toutes les dérivées sont continues, sont telles que, pour X dans \mathcal{O} ,

$$\begin{aligned} (1) \quad & \int_{\mathcal{O}}^{(m)} G(X, A) [f(A) - \chi(A) u(A)] dV_A \\ &= \int_{\mathcal{S}}^{(m-1)} [G(X, A) \Theta u(A) - u(A) Z G(X, A)] dS_A - u(X), \end{aligned}$$

la même identité a lieu quand on remplace \mathcal{O} par un domaine \mathcal{O}' contenu dans \mathcal{O} . De même si φ et g sont tels que

$$\begin{aligned} (2) \quad & \int_{\mathcal{O}}^{(m)} G(A, X) [\chi(A) \varphi(A) - g(A)] dV_A \\ &= \int_{\mathcal{S}}^{(m-1)} [\varphi(A) \Theta G(A, X) - G(A, X) Z \varphi(A)] dS_A + \varphi(X), \end{aligned}$$

la même identité subsiste quand on remplace \mathcal{O} par \mathcal{O}' . Les mêmes identités persistent encore quand on remplace la solution élémentaire principale de $\mathcal{T}u = \chi u$ par celle de $\mathcal{T}u = \chi' u$, ou si l'on change le prolongement des coefficients de \mathcal{T} hors de \mathcal{O} . De plus on a alors entre u et v la relation

$$\int_{\mathcal{O}}^{(\tilde{m})} (vf - ug) dV = \int_{\mathcal{S}}^{(m-1)} (v \Theta u - u Z v) dS.$$

Ces remarques permettent de généraliser les problèmes de données à la

frontière : ces données restant des types déjà vus, on remplace l'équation donnée par la condition (1), son adjointe par la condition (2); il faut parfois remplacer \mathcal{S} par une hypersurface infiniment voisine. Ces nouveaux problèmes se ramènent exactement aux mêmes systèmes d'équations de Fredholm que ceux qui concernent les équations aux dérivées partielles, et par la même voie : toutefois, pour une frontière ou portion de frontière sur laquelle on a une donnée de Neumann [Θu pour (1), Zv pour (2)], il faut, comme pour certaines équations intégral-différentielles ⁽¹⁾, distinguer Θ_i de Θ_e et Z_i de Z_e si l'on veut supposer seulement la continuité de ψ . Les systèmes d'équations de Fredholm résolvent complètement les questions posées, c'est-à-dire qu'ils donnent toutes les solutions et chacune une seule fois. S'il arrive que l'équation $\mathcal{T}u = f$ ait une solution répondant aux conditions données à la frontière, cette solution se trouve parmi celles du nouveau problème; réciproquement si une solution du nouveau problème a ses dérivées secondes continues, elle est solution de $\mathcal{T}u = f$; c'est en particulier le cas si c et f sont lipschitziens.

Les problèmes concernant l'équation $\mathcal{T}u = f$ sont donc complètement résolus dans des cas plus étendus qu'antérieurement, et en outre on résout des problèmes nouveaux, concernant des relations plus générales que les équations aux dérivées partielles.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les fonctions méromorphes de matrices.*

Note de M. J.-A. LAPPO-DANILEVSKI, présentée par M. Hadamard.

1° Soit \mathcal{X} un système de m matrices X_1, \dots, X_m du degré n . Dans la théorie des systèmes d'équations différentielles linéaires j un rôle important est joué par les fonctions méromorphes de matrices, c'est-à-dire par les matrices $F(\mathcal{X})$ dont les éléments sont des fonctions méromorphes des éléments des matrices \mathcal{X} . Dans un certain voisinage — par exemple dans un voisinage du système des substitutions nulles — ces fonctions sont représentables par des séries de composition :

$$(1) \quad F(\mathcal{X}) = \sum_{\nu=0}^{\infty} [\mathcal{X}^{\alpha}]_{\nu}^{\gamma}$$

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 478 à 480.

où

$$[\mathcal{X}\alpha]_m^{(v)} = \alpha_0; \quad [\mathcal{X}\alpha]_m^{(v)} = \sum_{j_1, \dots, j_v}^{(1, \dots, m)} X_{j_1} \dots X_{j_v} \alpha_{j_1 \dots j_v}^{(1)},$$

et il n'est pas sans intérêt de construire leurs représentations générales, valables dans tout leur domaine d'existence.

2° A cet égard nous introduirons « des fonctions invariantes » des matrices, qui font correspondre à un système des matrices \mathcal{X} un nombre $\iota(\mathcal{X})$ et qui jouissent, en outre, de la propriété invariante, de sorte que l'on a

$$\iota(SX_1S^{-1}, \dots, SX_mS^{-1}) = \iota(X_1, \dots, X_m),$$

pour une substitution arbitraire S . La fonction invariante fondamentale d'une matrice X est sa « trace » $\tau(X)$, c'est-à-dire la somme des éléments diagonaux de cette matrice. On peut démontrer, que si une fonction invariante $\iota_v(\mathcal{X})$ est un polynôme homogène du degré v des éléments des matrices \mathcal{X} , elle est représentable à l'aide des traces des compositions de ces matrices :

$$\begin{aligned} \iota_0(\mathcal{X}) &= [[\mathcal{X}\beta]]_m^{(0)} = \beta_0; \\ \iota_v(\mathcal{X}) &= [[\mathcal{X}\beta]]_m^{(v)} = \sum_{\lambda=1}^v \sum_{\mu_1 + \dots + \mu_\lambda = v} \sum_{j_1^1 \dots j_{\mu_1}^1}^{(1, \dots, m)} \dots \sum_{j_1^{\lambda-1} \dots j_{\mu_{\lambda-1}}^{\lambda-1}}^{(1, \dots, m)} \tau(X_{j_1^1} \dots X_{j_{\mu_1}^1}) \dots \\ &\quad \times \tau(X_{j_1^{\lambda-1}} \dots X_{j_{\mu_{\lambda-1}}^{\lambda-1}}) \beta_{j_1^1 \dots j_{\mu_1}^1 \dots j_1^{\lambda-1} \dots j_{\mu_{\lambda-1}}^{\lambda-1}}. \end{aligned}$$

où toute somme $\sum_{j_1^{\lambda} \dots j_{\mu_{\lambda}}^{\lambda}}^{(1, \dots, m)}$ est étendue à tous les systèmes d'indices

$$j_1^{\lambda} \dots j_{\mu_{\lambda}}^{\lambda} = 1, 2, \dots, m,$$

qui ne sont pas liés par des permutations cycliques et où les coefficients β sont indépendants des matrices \mathcal{X} . Il en résulte que toute fonction invariante entière peut être représentée par une série de traces de composition

$$(2) \quad \iota(\mathcal{X}) = \sum_{v=0}^{\infty} [[\mathcal{X}\beta]]_m^{(v)}.$$

3° En tenant compte de la relation

$$F(SX_1S^{-1}, \dots, SX_mS^{-1}) = SF(X_1, \dots, X_m)S^{-1}$$

(1) Voir notre Note : *Comptes rendus*, 183, 1927, p. 439.

qui suit immédiatement la représentation (1), on conclut que les pôles des éléments de la matrice $F(\mathcal{X})$ jouissent de la propriété invariante. On peut donc prendre comme dénominateur commun de ces éléments une fonction invariante entière (2). On arrive ainsi à une représentation générale d'une fonction méromorphe (1)

$$(3) \quad F(\mathcal{X}) = \frac{\sum_{v=0}^{\infty} \sum_{\mu=0}^v [\mathcal{X}\alpha]_m^{(\mu)} [\mathcal{X}\beta]_m^{(v-\mu)}}{\sum_{v=0}^{\infty} \|\mathcal{X}\beta\|_m^v}$$

valable dans tout son domaine d'existence.

4° Nous allons appliquer maintenant ces considérations à la résolution des équations intégrales de la forme

$$(4) \quad F(\mathcal{X}|z) = G(\mathcal{X}|z) + \int_{(c)} F(\mathcal{X}|\zeta) K(\mathcal{X}|\zeta z) d\zeta,$$

où

$$K(\mathcal{X}|\zeta z) = \sum_{v=1}^{\infty} [\mathcal{X}x(\zeta z)]_m^{(v)} \quad \text{et} \quad G(\mathcal{X}|z) = \sum_{v=0}^{\infty} [\mathcal{X}g(z)]_m^{(v)}$$

sont des fonctions entières données des matrices \mathcal{X} aux coefficients $x_{j_1 \dots j_v}(\zeta z)$ et $g_{j_1 \dots j_v}(z)$ qui sont des fonctions analytiques sur une courbe (c) . Il résulte des recherches de M. Birkhoff⁽¹⁾ que les équations intégrales de cette forme sont d'une grande importance dans la théorie des systèmes d'équations différentielles linéaires. A l'aide de calculs simples, on arrive à la conclusion suivante : La solution $F(\mathcal{X}|z)$ de l'équation (4) est une fonction méromorphe des matrices \mathcal{X} représentable sous la forme (3), où les coefficients sont définis par les formules

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= g_0(z); \\ x_{j_1 \dots j_v} &= g_{j_1 \dots j_v}(z) + \sum_{\tau=1}^v \int_{(c)} \dots \int_{(c)} \{ g_0(\zeta_1) (x(\zeta_1 \zeta_2) x(\zeta_2 \zeta_3) \dots x(\zeta_{\tau-1} \zeta_{\tau}))_{j_1 \dots j_v} \\ &\quad + (g(\zeta_1) x(\zeta_1 \zeta_2) x(\zeta_2 \zeta_3) \dots x(\zeta_{\tau} z))_{j_1 \dots j_v} \} d\zeta_1 \dots d\zeta_{\tau}; \\ \beta_0 &= 1 \end{aligned}$$

(1) *Math. Ann.*, 74, 1913, p. 122-139.

et

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_{j_1 \dots j_{\mu_1} \dots j_{\mu_\lambda} \dots j_{\mu_\lambda}^\lambda}^{(\lambda)} &= \frac{(-1)^\lambda}{\lambda!} \prod_{\sigma=1}^{\lambda} \sum_{\tau=1}^{\mu_\sigma} \sum_{h_1^\sigma \dots h_{\mu_\sigma}^\sigma} \frac{1}{\tau} \\ &\times \int_{(c)} \dots \int_{(c)} (x(\zeta_1 \zeta_2) x(\zeta_2 \zeta_3) \dots x(\zeta_\lambda \zeta_1))_{h_1^\sigma \dots h_{\mu_\sigma}^\sigma} d\zeta_1 \dots d\zeta_\lambda \quad (1), \end{aligned}$$

la dernière somme étant étendue à tous les systèmes d'indices $h_1^\sigma \dots h_{\mu_\sigma}^\sigma$ résultant du système $j_1^\sigma \dots j_{\mu_\sigma}^\sigma$ par des permutations cycliques. Dans une Note suivante nous ferons l'application de ces résultats à la théorie des systèmes d'équations différentielles linéaires.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Quelques théorèmes sur les fonctions primitives.*
Note de M. **RIDDER**, présentée par M. Émile Borel.

1. THÉORÈME I. — Soit la fonction $\mathfrak{F}(x)$ continue sur le segment $\langle a, b \rangle$. Alors $\mathfrak{F}(x)$ est déterminée à une constante additive près :

si l'on sait que $\langle a, b \rangle$ peut être couvert, sauf dans les points d'un ensemble tout au plus dénombrable, d'un nombre fini ou d'une infinité dénombrable d'ensembles parfaits (\mathcal{R}_k) , sur chacun desquels $\mathfrak{F}(x)$ possède en tout point, sauf en ceux d'un sous-ensemble tout au plus dénombrable, au moins un de ses nombres dérivés extrêmes « par rapport à cet ensemble » ⁽²⁾, fini et

si l'on connaît sur $\langle a, b \rangle$ une fonction $g(x)$, qui est finie presque partout et coïncide dans presque chaque point du segment avec un nombre dérivé extrême « par rapport à un des ensembles (\mathcal{R}_k) »,

$\mathfrak{F}(x)$ sera résoluble et l'on aura :

$$\mathfrak{F}(x) = \mathfrak{F}(a) + \int_a^x (\mathcal{D}) g(x) dx \quad (a \leq x \leq b),$$

où $\int_a^x (\mathcal{D})$ désigne la totale indéfinie (intégrale indéfinie d'après Denjoy).

(1) Étant donné un système de paramètres $\gamma_{j_1 \dots j_\nu}^{(\lambda)}$ ($\lambda = 1, 2, \dots, \tau$), nous désignons par le symbole $(\gamma^{(1)} \gamma^{(2)} \dots \gamma^{(\tau)})_{j_1 \dots j_\nu}$ la somme

$$\sum_{1 \leq \mu_1 < \mu_2 < \dots < \mu_\tau \leq \nu} \gamma_{j_{\mu_1} \dots j_{\mu_{\tau-1}} j_{\mu_\tau}}^{(1)} \gamma_{j_{\mu_1+1} \dots j_{\mu_2}}^{(2)} \dots \gamma_{j_{\mu_{\tau-1}+1} \dots j_{\mu_\tau}}^{(\tau)},$$

(2) Le rang et le côté du dérivé extrême peuvent être inconnus et indifféremment variables.

La démonstration repose sur le lemme et les théorèmes du paragraphe suivant.

2. LEMME. — Si le segment $\langle a, b \rangle$ peut être couvert, sauf peut-être dans les points d'un ensemble dénombrable E , d'un nombre fini ou d'une infinité dénombrable d'ensembles parfaits (\mathcal{E}_k) , alors tout sous-ensemble parfait \mathcal{H} du segment contient une portion, dont tous les points appartiennent à un même des ensembles (\mathcal{E}_k) .

Démonstration. — Les ensembles, formés d'un seul point de E et les ensembles parfaits (\mathcal{E}_k) peuvent être rangés dans une suite simplement infinie : $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \dots, \mathcal{H}_k, \dots$. Si le lemme n'était pas exact, on pourrait définir une suite de segments $u_1 \supset u_2 \supset, \dots, u_k \supset, \dots$ sur $\langle a, b \rangle$, tels que le segment d'indice k contiendrait une portion Π_k de \mathcal{H} , qui n'aurait aucun point commun avec les ensembles $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2, \dots, \mathcal{H}_k$. Les portions (Π_k) ($k=1, 2, \dots$) auraient au moins un point commun, n'appartenant à aucun des ensembles (\mathcal{H}_k) , ce qui est impossible.

THÉORÈME A. — *Pour qu'une fonction continue $f(x)$ soit une totale indéfinie (soit résoluble), il faut et il suffit que, E étant un ensemble fermé quelconque, la fonction $g(x)$ égale à $f(x)$ aux points de E et linéaire dans tout intervalle contigu à E , soit absolument continue dans un intervalle contenant à son intérieur des points de E ⁽¹⁾.*

THÉORÈME B. — *L'ensemble des points où une fonction continue possède un nombre dérivé extrême fini φ sans admettre φ pour dérivée approximative, est de mesure nulle* ⁽²⁾.

THÉORÈME C. — *Une fonction continue, admettant en tout point, sauf peut-être aux points d'un ensemble E tout au plus dénombrable, un nombre dérivé extrême fini de côté et de rang inconnus, indifféremment variables, est résoluble* ⁽³⁾.

3. DÉMONSTRATION DU THÉORÈME I. — D'après le lemme tout sous-ensemble parfait E de $\langle a, b \rangle$ contient une portion Π (avec les extrémités c et d), dont tous les points appartiennent à un des ensembles parfaits (\mathcal{E}_k) , soit \mathcal{E}_x . La fonction continue $\mathcal{G}_x(x)$, qui coïncide sur Π avec $\mathcal{F}(x)$ et qui est linéaire dans tout intervalle contigu à Π , est résoluble sur le segment

⁽¹⁾ Voir LEBESGUE, *Leçons sur l'intégration*, 2^e édition, 1928, p. 232-234.

⁽²⁾ Voir DENJOY, *Ann. Éc. Norm.*, 3^e série, 33, 1916, p. 182, note.

⁽³⁾ Voir DENJOY, *loc. cit.*, p. 186-187. Dans l'énoncé de M. Denjoy l'ensemble E manque; cependant la démonstration de M. Denjoy reste valable pour le cas où un tel ensemble dénombrable existe.

$\langle c, d \rangle$ (théorème C). Il existe donc (théorème A) une portion Π_1 de Π (avec les extrémités c_1 et d_1) telle que la fonction $\mathcal{H}_x(x)$, qui coïncide sur Π_1 avec $\mathcal{F}(x)$ et qui est linéaire dans tout intervalle continu à Π_1 , est absolument continue sur $\langle c_1, d_1 \rangle$. De là il suit (théorème A) que $\mathcal{F}(x)$ est résoluble sur $\langle a, b \rangle$, donc égale à la totale indéfinie de sa dérivée approximative.

La fonction continue $\mathcal{G}_k(x)$ (k arbitrairement choisi, mais fixe), qui coïncide avec $\mathcal{F}(x)$ sur l'ensemble parfait \mathcal{E}_k et qui change linéairement dans les intervalles contigus, est résoluble sur $\langle a, b \rangle$ (théorème C) et possède presque partout sur \mathcal{E}_k une dérivée approximative $\psi_k(x)$, coïncidant avec la dérivée approximative de $\mathcal{F}(x)$. Soit \mathcal{M}_k le sous-ensemble de \mathcal{E}_k dans les points duquel un dérivé extrême de $\mathcal{F}(x)$ « par rapport à \mathcal{E}_k » existe, fini et coïncidant avec la fonction $g(x)$, définie dans l'énoncé du théorème I. Alors, d'après le théorème B, ψ_k a presque partout sur \mathcal{M}_k même valeur que $g(x)$. Les dérivées approximatives de $\mathcal{F}(x)$ et $g(x)$ seront donc égales presque partout sur $\langle a, b \rangle$. Par suite, $\mathcal{F}(x)$ doit être aussi égale à la totale indéfinie de la fonction $g(x)$.

4. L'application des théorèmes A et B donne une démonstration du théorème suivant :

THÉOREME II. — Soit $\mathcal{F}(x)$ continue et résoluble sur le segment $\langle a, b \rangle$. Soit, en outre, $g(x)$ une fonction finie presque partout sur $\langle a, b \rangle$, dont on sait qu'elle coïncide dans presque chaque point du segment avec un des nombres dérivés extrêmes ⁽¹⁾ de $\mathcal{F}(x)$ par rapport à un des ensembles (\mathcal{E}_k) d'un nombre fini ou d'une infinité dénombrable; chaque ensemble \mathcal{E}_k sera parfait et leur somme couvrira $\langle a, b \rangle$ presque partout.

Alors $\mathcal{F}(x)$ est égale à la totale indéfinie de $g(x)$.

5. THÉOREME III. — Soit $g(x)$ totalisable sur le segment $\langle a, b \rangle$.

La construction de la totale de $g(x)$ sur $\langle a, b \rangle$ exige l'emploi d'une infinité dénombrable d'ensembles parfaits (\mathcal{E}_k) , sur chacun desquels $g(x)$ est sommable, tandis que les variations absolues de la totale indéfinie dans les intervalles contigus forment une série convergente. Une fonction continue $\mathcal{F}(x)$ possédera sur chaque \mathcal{E}_k en tout point, sauf en ceux d'un sous-ensemble tout au plus dénombrable, un dérivé médian ou extrême fini d'un côté invariable et par rapport à ce \mathcal{E}_k , coïncidant presque partout sur ce \mathcal{E}_k avec $g(x)$.

⁽¹⁾ Le côté et le rang sont inconnus et indifféremment variables.

Alors $\mathcal{F}(x)$ sera résoluble sur $\langle a, b \rangle$ et l'on aura

$$\mathcal{F}(x) = \mathcal{F}(a) + \int_a^x (\mathcal{O})g(x) dx \quad (a \leq x \leq b).$$

La démonstration exige l'emploi du théorème suivant :

THÉOREME D. — Soit $\mathcal{F}(x)$ une fonction continue sur le segment $\langle a, b \rangle$, dont on sait qu'elle possède en chaque point de $\langle a, b \rangle$, sauf aux points d'un ensemble tout au plus dénombrable, un dérivé droit médian ou extrême et fini. Si une fonction $g(x)$, déterminée presque partout sur $\langle a, b \rangle$ par ces nombres dérivés, est sommable, $\mathcal{F}(x)$ sera absolument continue et l'on aura :

$$\mathcal{F}(x) = \mathcal{F}(a) + \int_a^x (\mathcal{E})g(x) dx \quad (a \leq x \leq b) \quad (1).$$

MÉCANIQUE. — Sur la détermination des forces de réaction dans le mouvement d'un système matériel. Note ⁽²⁾ de M. E. GUGINO.

Les équations classiques de Lagrange (seconde forme) pour les systèmes holonomes, ou bien les équations d'Appell (ou celles de M. Maggi) pour les systèmes non holonomes, définissent complètement le mouvement sous l'action de forces données, les liaisons étant supposées sans frottement.

Dans ces équations ne figurent pas les réactions \mathbf{R}_i provenant des liaisons, qui s'exercent sur les différents points matériels P_i ($i = 1, 2, \dots, N$) du système. C'est le principe des travaux virtuels qui permet de les éliminer en bloc.

Il y a cependant des questions, posées notamment par la technique, pour lesquelles l'intérêt le plus fort porte sur la détermination de ces réactions, ou, si l'on veut, des efforts dynamiques auxquels les liaisons sont soumises.

L'étude d'une telle espèce de questions n'a pas été négligée; elle s'est même développée dans le dernier demi-siècle en formant l'objet d'un chapitre spécial de la mécanique rationnelle qu'on appelle parfois cinéto-statique.

(1) Voir LEBESGUE, *Leçons sur l'intégration*, 2^e édition, 1928, p. 176, note. M. Lebesgue suppose les dérivés médians ou extrêmes finis en tout point de $\langle a, b \rangle$. Cependant la démonstration, indiquée par lui, peut être aussi utilisée dans le cas où il existe un ensemble dénombrable de points où l'on ne sait rien sur les dérivés.

(2) Séance du 24 novembre 1930.

Pour déterminer les \mathbf{R}_i , on reprend l'équation fondamentale de la dynamique

$$(1) \quad m_i \mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i + \mathbf{R}_i,$$

ou \mathbf{F}_i , m_i , \mathbf{a}_i représentent respectivement la force directement appliquée au point P_i , sa masse et son accélération (absolue). En concept, les équations (1) elles-mêmes résolvent déjà le problème *dès qu'on regarde comme connu le mouvement*. C'est ce qu'on fait couramment, et la cinétostatique n'est, peut-on dire, qu'un ensemble de théorèmes et de remarques servant à rendre expressives et maniables les conséquences des équations (1). Mais le calcul effectif des réactions reste de la sorte toujours subordonné à la détermination préalable du mouvement du système, qui fournit les accélérations ou, ce qui revient au même, les forces d'inertie en fonction du temps. Or cette détermination préalable du mouvement est bien difficile, puisqu'elle dépend de l'intégration d'un système différentiel d'un rang d'autant plus élevé qu'est élevée la mobilité du système matériel.

Il est évidemment désirable de parvenir à une caractérisation des réactions en évitant la résolution du problème du mouvement. Je veux montrer qu'on peut effectivement y aboutir d'une façon tout à fait élémentaire (résolution d'un système d'équations linéaires) dès qu'on se propose de déterminer les \mathbf{R}_i à tout instant en fonction de la configuration et de l'acte du mouvement (distribution des vitesses) au même instant.

Il est à remarquer que, justement sous cette forme, on suppose ordinairement données les lois des forces appliquées.

Je puis résumer, en quelques mots, le principe de la méthode en me rapportant aux équations de la première espèce de Lagrange ⁽¹⁾, qui proviennent, comme on sait, des (1) attribuant aux forces de liaisons des expressions de la forme

$$(2) \quad \mathbf{R}_i = \sum_k \lambda_k \mathbf{b}_{ki},$$

où les λ_k sont les multiplicateurs de Lagrange et les \mathbf{b}_{ki} des vecteurs dépendant, à chaque instant, exclusivement de la configuration du système d'après les équations de liaisons (holonomes et non holonomes). D'une manière précise, on devra représenter (comme il est toujours loisible, dérivant par rap-

(1) Voir T. LEVI-CIVITA et U. AMALDI, *Lezioni di Meccanica Razionale*, 1, p. 735 (Bologna, Zanichelli, 1930).

port au temps les liaisons holonomes, s'il y en a) les équations des liaisons sous la forme

$$(3) \quad \sum_i^N \mathbf{b}_{ki} \times \mathbf{v}_i = \mathbf{b}_k \quad (k=1, 2, \dots, r),$$

où \mathbf{v}_i désigne la vitesse du point P_i et les b_k sont (dans le cas général) des scalaires dépendant uniquement de la position du système et du temps; on suppose naturellement toutes ces liaisons indépendantes, ce qui exige que la matrice (B) formée avec les composantes b'_{ki} , b''_{ki} , b'''_{ki} , des vecteurs \mathbf{b}_{ki} ait le rang r égal au nombre des équations (3).

D'après (2), la caractérisation des réactions revient à la détermination des r multiplicateurs λ_k en fonction des positions et des vitesses des points P_i du système (et du temps t).

La dérivation des équations (3) donne

$$(3') \quad \sum_i^N \mathbf{b}_{ki} \times \mathbf{a}_i = \mathbf{c}_k \quad (k=1, 2, \dots, r),$$

où les c_k dépendent des positions et des vitesses (mais non des accélérations).

Il n'y a qu'à remplacer dans les équations (3) les vecteurs \mathbf{a}_i par leurs expressions (1), où l'on sous-entend pour les \mathbf{R}_i leur forme Lagrangienne (2), pour en tirer le système linéaire suivant dans les multiplicateurs λ_k :

$$(4) \quad \sum_k^r \lambda_k \sum_i^N \frac{1}{m_i} \mathbf{b}_{hi} \times \mathbf{b}_{ki} = \mathbf{G}_h \quad (h=1, 2, \dots, r),$$

où les \mathbf{G}_h dépendent de la configuration, des vitesses des points du système outre que de la sollicitation active.

En posant

$$\alpha_{hk} = \sum_i^N \frac{1}{m_i} \mathbf{b}_{hi} \times \mathbf{b}_{ki},$$

avec le second membre fonction exclusivement de la configuration et du temps, les équations (4) peuvent se mettre sous la forme définitive

$$(5) \quad \sum_k^r \alpha_{hk} \lambda_k = \mathbf{G}_h \quad (h=1, 2, \dots, r).$$

Il est donc aisé de reconnaître que le système (5) peut effectivement être

résolu par rapport aux inconnues λ_k . En effet, les équations (2) des liaisons étant indépendantes, la matrice (B) a, comme nous l'avons déjà vu, le rang r ; il en est de même pour le déterminant $\|\alpha_{hk}\|$, comme on le vérifie immédiatement.

Remarquons en terminant, qu'une fois obtenus les multiplicateurs λ_k , les réactions R_i deviennent également déterminées, et le problème dynamique, relatif au mouvement du système envisagé, est ramené au problème analogue, relatif au même système de points supposés libres.

OPTIQUE. — *Sur les modifications apportées à la structure fine d'une raie spectrale par la diffusion moléculaire. Étude en fonction de l'angle de diffusion.* Note de M. MICHEL VACHER, présentée par M. Ch. Fabry.

La diffusion de la lumière dans une direction perpendiculaire au rayon incident modifie la structure fine des raies spectrales; elles paraissent élargies et déplacées vers les grandes longueurs d'onde. M. Cabannes a observé pour la première fois ce phénomène dans le butane; il a été retrouvé plus tard dans les liquides par MM. Cabannes et Salvaire (1). L'élargissement est inférieur à $0,1 \text{ \AA}$, et le déplacement vaut 1 ou 2 centièmes d'angström.

Je me suis proposé, sur le benzène, l'étude (importante au point de vue théorique) de ce changement de longueur d'onde en fonction de l'angle de diffusion (angle du rayon diffusé avec l'incident).

Le rayonnement incident, émis par un arc au mercure, était filtré à travers une solution de quinine; seules les radiations du groupe 4358 \AA impressionnaient la plaque photographique. La lumière diffusée était analysée à l'aide d'un étalon interférentiel Perot et Fabry dont l'épaisseur voisine de $0^{\text{cm}},5$ était telle que les systèmes d'anneaux fournis par les différentes raies du groupe coïncidaient sensiblement. De minutieuses précautions ont été prises au cours des mesures, d'une part pour éviter toute variation dans le rayonnement de la lampe et dans la différence de marche entre les faisceaux interférents, d'autre part pour arrêter la lumière parasite.

(1) J. CABANNES, *Diffusion moléculaire de la Lumière*, Paris, 1929, p. 82. — J. CABANNES et P. SALVAIRE, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 107. Une erreur de calcul s'est glissée dans cette Note : les changements de longueur d'onde indiquée doivent être divisés par 2.

La lampe était alimentée par une batterie d'accumulateurs à grande capacité. Le faisceau incident, peu ouvert, donnait, de la petite portion de l'arc utilisée, une image centrée sur l'axe vertical d'un grand flacon contenant du benzène deux fois distillé. Cet axe coïncidait avec le pivot d'une plaque tournante massive en ardoise où étaient scellés l'étalon et les appareils traversés par le faisceau diffusé. La position de cette plaque définissait l'angle de diffusion. Les divers appareils que devait traverser le faisceau incident étaient enfermés dans de grands compartiments à parois noircies, percés d'ouvertures juste suffisantes pour laisser passer le faisceau. La paroi extérieure du flacon à diffusion était noircie, sauf deux fenêtres pour les rayons incident et diffusé. L'étalon était enfermé dans une caisse métallique à parois épaisses ⁽¹⁾ et hermétiquement close. Une lentille de faible ouverture, de distance focale un peu supérieure au rayon du flacon, donnait du faisceau incident une image à l'infini que reprenait un objectif photographique (distance focale 24^{cm}). Dans le plan focal de cet objectif, sur l'image du faisceau primaire, se formaient les anneaux d'interférence. La lumière, très faible, diffusée par la fenêtre de sortie du flacon, n'intervenait pas dans la formation des anneaux.

Pour éliminer toute variation de température, j'avais installé le montage dans une cellule de cave; l'arc et son rhéostat avaient été placés à l'extérieur. Trois poses étaient faites sur une même plaque; la première et la dernière en lumière diffusée par une surface noire mate ⁽²⁾; la pose intermédiaire, en lumière diffusée par le benzène ⁽³⁾. La plaque était disposée sur un chariot actionné électriquement de l'extérieur; la substitution d'un diffuseur à l'autre était obtenue par un déplacement vertical commandé lui aussi de l'extérieur. Grâce à ces précautions, la température de la cellule de cave était maintenue constante à moins d'un dixième de degré près. Malheureusement l'étanchéité de la caisse métallique qui contenait l'étalon n'est pas restée suffisante au cours des mesures, et il a fallu tenir compte des petites variations de la pression atmosphérique mesurées à l'aide d'un baromètre enregistreur.

La mesure du changement de longueur d'onde se ramenait à la compa-

⁽¹⁾ La capacité calorifique de cette caisse était de 600 petites calories.

⁽²⁾ La lumière diffusée par une telle surface a la même longueur d'onde que l'incidente, à une fraction de millième d'Å (J. Cabannes).

⁽³⁾ A l'aide d'un écran absorbant neutre, on amenait (*loc. cit.*) les temps de pose à être du même ordre de grandeur.

raison du diamètre des anneaux obtenus par diffusion sur la surface solide d'une part, dans le benzène d'autre part.

Les anneaux ont été étudiés au comparateur. Chacun d'eux a été mesuré plusieurs fois; le diamètre des anneaux utilisés était voisin de $6^{\text{mm}},3$; l'écart moyen de chaque mesure par rapport au diamètre moyen est de 2 ou 3 microns pour les anneaux en lumière diffusée par le papier noir et d'environ 10 microns pour les anneaux en lumière diffusée par le benzène.

J'ai obtenu les résultats suivants :

I. L'élargissement de la raie croît avec l'angle de diffusion.

II. Le bord du côté des ondes courtes n'est sensiblement pas remanié par diffusion moléculaire.

III. Le centre de gravité de la raie est déplacé vers le rouge des quantités suivantes :

Angle de diffusion β .	30°.	90°.	150°.
Changement de longueur d'onde $d\lambda$ en centièmes d'angström	0,10 (?)	0,87	1,29

Il aurait été intéressant de savoir si $d\lambda$ variait proportionnellement à $\sin \frac{\beta}{2}$ ou $\sin^2 \frac{\beta}{2}$. La précision des mesures actuelles ne permet pas de choisir.

Quoi qu'il en soit il semble bien que la raie diffusée se compose en réalité d'au moins deux raies : l'une A non déplacée; l'autre B déplacée vers le rouge et trop large pour être séparée de la première par notre analyse interférentielle. Les mesures actuelles, portant sur le centre de gravité de l'ensemble, ne donneraient qu'une fraction du déplacement de B.

Le phénomène étudié est différent de l'effet Raman, puisque la longueur d'onde varie avec l'angle de diffusion. Il se rapproche davantage, par son allure générale, de l'effet Compton ou d'un effet Doppler-Fizeau, bien qu'il doive être considéré, au point de vue théorique, comme un phénomène nouveau.

OPTIQUE. — *Sur la structure fine d'une raie spectrale après diffusion moléculaire*. Note de M. JEAN CABANNES, présentée par M. Ch. Fabry.

L'étude expérimentale des modifications que subit une radiation monochromatique par diffusion dans un liquide a déjà donné d'importants résultats⁽¹⁾. Laissant de côté les raies Raman (c'est-à-dire les raies secondaires

(1) J. CABANNES et P. DAURE, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1533. — C. V. RAMAN et K. S. KRISHNAN, *Nature*, 122, 1928, p. 882. — J. CABANNES, *La diffusion moléculaire*.

qui sont séparées de la raie fondamentale dans le spectre de la lumière diffusée), nous n'analyserons ici que la raie fondamentale elle-même et la bande non résoluble qui l'entoure. Nous chercherons à confronter les résultats expérimentaux avec les idées théoriques actuelles. Deux phénomènes bien distincts ont été observés : 1° la raie primitive s'entoure d'un spectre continu, plus intense et plus étendu du côté des grandes longueurs d'onde; 2° cette radiation primitive est elle-même profondément remaniée.

Le spectre continu, assez nettement délimité, s'étend sur un intervalle de plusieurs dizaines d'angströms; c'est un fond lumineux sur lequel se détache la raie fondamentale; il est à peu près complètement dépolarisé. Il est d'autant plus intense que les molécules sont plus fortement anisotropes; mais son intensité totale ne dépasse jamais un dixième environ de l'intensité de la raie fondamentale. L'origine de ce spectre paraît connue : on sait, depuis les expériences de Rasetti et l'œuvre théorique de Manneback, que, dans la diffusion de la lumière par les gaz, des raies de rotation (branches P et R) s'ajoutent à la raie primitive; nous admettrons que, dans les liquides, ces radiations incohérentes se soudent en un spectre continu par suite des chocs moléculaires (1).

Si, maintenant, on analyse la radiation diffusée à 90° du faisceau incident avec une lame de Perot et Fabry, le spectre continu ne donne évidemment pas d'anneaux d'interférences; il suffit d'arrêter par un nicol la vibration V perpendiculaire au plan de diffusion pour que les anneaux disparaissent. Mais les anneaux reparaissent si l'on oriente le nicol de manière à laisser passer la vibration V, et l'on peut analyser ainsi, avec un étalon interférentiel d'épaisseur convenable, la structure fine après diffusion de la raie fondamentale. On y retrouve un élargissement et un déplacement apparent vers les grandes longueurs d'onde. Mais ces deux effets sont beaucoup plus faibles que dans le cas du spectre continu : l'élargissement n'atteint pas 0,1 Å et le déplacement apparent, variable d'un liquide à un autre, reste compris entre 0,01 Å (benzène) et 0,03 Å (alcools). Enfin, M. Vacher vient de montrer que ce déplacement était fonction de l'angle de diffusion θ et pouvait être considéré comme proportionnel à $\sin \frac{\theta}{2}$ dans la limite de

laire de la lumière (Presses universitaires de France), Paris, 1929. — W. GERLACH, *Annalen der Physik*, 1, 1929, p. 301. — J. CABANNES, *Transactions of the Faraday Society*, 25, 1929, p. 811. — M. VACHER, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 1121.

(1) J. CABANNES et Y. ROCARD, *Journal de Physique*, 10, 1929, p. 52.

précision de ses mesures. La lumière qui vient former les aneaux d'interférence est *rectilignement polarisée* ⁽¹⁾.

On sait que divers auteurs ont essayé d'établir une théorie de la diffusion de la lumière dans les milieux denses en faisant intervenir les ondes élastiques qui résultent de l'agitation thermique du milieu. Ils aboutissent tous ⁽²⁾ à la même conclusion; la raie excitatrice, de longueur d'onde λ , ne se retrouve pas dans la lumière diffusée; elle y est remplacée par deux raies symétriques, de longueurs d'onde $\lambda \pm d\lambda$, avec

$$d\lambda = \lambda \frac{2un}{c} \sin \frac{\theta}{2}$$

(u = vitesse du son et $\frac{c}{n}$ = vitesse de la lumière dans le diffuseur). En appliquant cette formule à la radiation 4358 \AA diffusée par le benzène (température de 20° environ) on obtient (en \AA) $d\lambda = 0,052 \sin \frac{\theta}{2}$. Ce changement de longueur d'onde n'est pas très différent des déplacements mesurés; il est, lui aussi, proportionnel à $\sin \frac{\theta}{2}$, et il semble bien que les ondes élastiques interviennent dans le phénomène observé ⁽³⁾. Mais la théorie fait disparaître la radiation primitive pour la remplacer par deux radiations symétriques et d'intensités sensiblement égales; il y a là une différence profonde entre les conclusions théoriques et les résultats expérimentaux. L'expérience montre en effet une dissymétrie qui n'avait pas été prévue et dont la cause n'apparaît pas encore clairement.

(1) On ne peut donc pas admettre l'hypothèse de Manneback (*Zeitschrift für Physik*, 62, 1930, p. 250) suivant laquelle ce déplacement apparent pourrait résulter de ce que les raies de rotation de la branche R sont plus intenses que celles de la branche P.

(2) Dans l'optique classique c'est un effet Doppler ou (ce qui revient au même) un phénomène de battements entre les ondes lumineuses et élastiques (L. BRILLOUIN, *Annales de Physique*, 17, 1922, p. 102). Dans la mécanique ondulatoire on arrive au même changement de longueur d'onde en calculant les chocs entre les photons et les quanta associés aux ondes élastiques (IG. TAMM, *Zeitschrift für Physik*, 60, 1930, p. 347).

(3) Au point critique une petite variation de pression produit d'énormes variations de densité; la vitesse de propagation des ondes élastiques devient très petite; le changement de longueur d'onde par diffusion, négligeable. La radiation diffusée (opalescence critique) et la radiation incidente doivent avoir même structure (Y. ROCARD et A. BOGROS, *Journal de Physique*, 10, 1929, p. 72).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la catalyse d'autoxydation : actions antioxygènes ou prooxygènes du fer et de ses composés.* Note de MM. **CHARLES DUFRAISSE** et **RAYMOND HORCLOIS**, présentée par M. Delépine.

Nous poursuivons l'étude systématique des actions antioxygènes et prooxygènes commencée en collaboration avec Charles Moureu.

L'étude de l'activité catalytique du fer présente un grand intérêt, à cause de la très large répartition de ce métal dans la nature et surtout de sa présence dans les pigments respiratoires, agents essentiels de l'autoxydation chez les animaux supérieurs. Mais elle avait à nos yeux une importance spéciale parce que le fer est considéré par les auteurs comme un catalyseur d'autoxydation uniquement positif, donc exclusivement prooxygène ⁽¹⁾. Or, Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et leurs collaborateurs ont démontré que de nombreux éléments et leurs composés manifestent le phénomène désigné sous le nom de « parenté des catalyses inverses », c'est-à-dire l'aptitude pour un catalyseur de fonctionner suivant les deux sens opposés, antioxygène ou prooxygène. Y aurait-il une remarquable exception pour le fer ?

Nos expériences ont porté sur les corps autoxydables suivants : acroléine, aldéhyde benzoïque, furfurole, styrolène, essence de térébenthine, sulfite de sodium en solution aqueuse légèrement acide ou légèrement alcaline.

Comme catalyseurs, on a utilisé : à la dose de 1/100, les corps minéraux suivants, fer métallique, oxyde ferreux anhydre, hydrate ferrique, chlorure ferreux anhydre, chlorure ferrique anhydre, iodure ferreux, sulfate ferreux anhydre, sulfate ferrico-ammonique, oxalate ferreux, ferrocyanure de potassium, ferricyanure de potassium, bleu de Prusse, bleu de France, et, à la dose de 1/50, acétylacétonate ferrique.

De plus, en raison de l'importance du rôle que joue le fer dans les pigments respiratoires, on a expérimenté avec l'un de ces pigments l'oxyhémoglobine, ses dérivés et plusieurs des pigments ferrugineux dérivés de son groupement prosthétique ; comme hémoglobines, on a utilisé celles du cheval et du bœuf. Les catalyseurs de cette catégorie ont été : à la dose de 1/10, correspondant à une concentration en fer de l'ordre de 3,5/10000,

(1) Toutefois, E. Berl et K. Winnacker, dans une toute récente publication (*Zeit. Phys. Chem.*, 148, 1930, p. 261), viennent de faire connaître une action antioxygène du fer colloïdal vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque.

oxyhémoglobine, méthémoglobine, carboxyhémoglobine; à la dose de 1/25, correspondant à une concentration en fer de l'ordre de 3,5/1000, hématine, α -chlorhémine, β -chlorhémine, β -bromhémine, diméthyléther de l' α -chlorhémine, soit au total 22 catalyseurs très variés.

Tous ces corps ont été préparés par nous avec des précautions dont le détail n'a pas sa place dans le présent résumé, pas plus d'ailleurs que l'exposé complet de nos expériences et des graphiques obtenus. Voici brièvement quelques indications.

a. Comme nous l'avons constaté pour tous les autres éléments, l'activité catalytique du fer est variable, en intensité et en signe, suivant la forme chimique qu'il revêt dans le catalyseur, et suivant la nature des matières autoxydables auxquelles on l'oppose.

Nos résultats font ressortir l'influence parfois déterminante qu'exerce la partie non ferrugineuse de la molécule du catalyseur, quel que soit par ailleurs le degré d'oxydation de l'atome métallique ou son état plus ou moins dissimulé.

Ainsi deux sels ferreux, le chlorure et l'iodure sont, le premier, accélérateur, et le second, retardateur pour l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque et pour celle de l'acroléine.

De même, deux sels ferriques, le sulfate ferrico-ammonique et l'acétylacétonate ferrique, se montrent, le premier, fortement prooxygène et, le second, nettement antioxygène vis-à-vis du sulfite de sodium.

Il va sans dire que, chez les catalyseurs plus complexes et surtout chez les grosses molécules du genre de l'oxyhémoglobine, le reste non ferrugineux exerce, *a fortiori*, une influence sur la catalyse qui peut aller, elle aussi, jusqu'à une inversion du sens.

Il y a donc là une première raison qui devrait empêcher de considérer *a priori* tout catalyseur à base de fer comme devant être uniquement positif.

b. Passant sur les actions positives (prooxygènes), qui sont bien connues, nous n'allons relater que nos observations d'effets antioxygènes.

Ont agi comme antioxygènes : l'oxyde ferreux pour le furfural; l'hydrate ferrique pour le sulfite de sodium en solution légèrement alcaline; le chlorure ferrique pour l'aldéhyde benzoïque (*fig. 1*) et le furfural (*fig. 2*); l'acétylacétonate ferrique pour le sulfite de sodium en liqueur faiblement acide ou faiblement alcaline et pour le furfural; l'oxyhémoglobine, le carboxyhémoglobine, la méthémoglobine pour le furfural et à un degré moindre pour l'acroléine et le sulfite de sodium; l' α -chlorhémine pour le furfural; la β -chlorhémine, l'hématine, le diméthyléther de l' α -chlorhémine et la β -brom-

hémine pour le furfurol, l'acroléine, et à un moindre degré pour le sulfite de sodium et l'aldéhyde benzoïque.

Rappelons enfin nos publications antérieures (1923 et 1926) où étaient signalées des actions antioxygènes de l'iodure ferreux, du ferrocyanure de potassium et du sel ferrique correspondant.

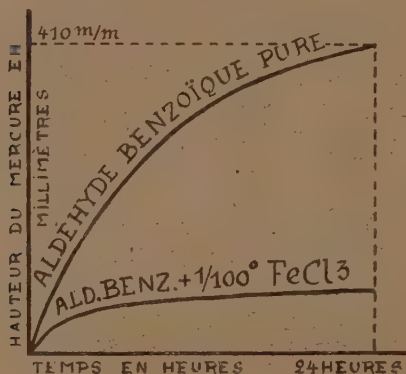


Fig. 1.

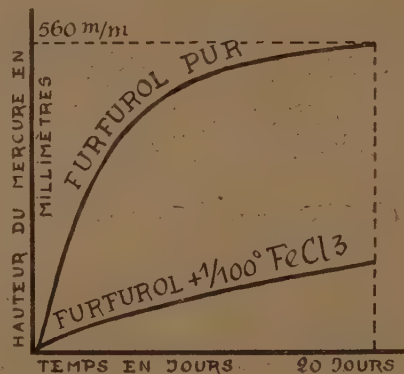


Fig. 2.

Actions antioxygènes du perchlorure de fer.

On voit ainsi que des effets retardateurs se retrouvent chez les dérivés du fer les plus variés.

Le fer ne se singularise donc pas parmi les autres éléments étudiés jusqu'ici : il est capable, lui aussi, de fonctionner comme antioxygène, et, la notion de « parenté des catalyses inverses » s'applique aux catalyseurs ferrugineux comme aux autres, avec toutes ses conséquences théoriques et pratiques.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la coulée des alliages légers d'aluminium.*

Influence de la composition chimique. Note de M. **ANDRÉ COURTY**, présentée par M. **LÉON GUILLET**.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾ j'ai étudié l'influence des différents facteurs physiques, sur la facilité de coulée ou « coulabilité ». J'ai poursuivi mes recherches en comparant les coulabilités des principaux alliages d'aluminium. J'ai utilisé pour cela l'éprouvette et le dispositif de coulée à clapet fusible que j'ai précédemment définis.

(¹) *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 936.

MM. L. Guillet et A. Portevin ont déjà montré ⁽¹⁾ qu'il existe des relations étroites entre la coulabilité, la composition chimique et la constitution.

J'ai étudié l'influence de la composition et de la constitution, sur la coulabilité des alliages aluminium-silicium, aluminium-cuivre et aluminium-zinc.

Les tableaux I, II, III résument les résultats obtenus. Les éprouvettes de coulabilité en spirale ont été moulées sous une hauteur constante (20^{cm}) mais la densité différente des alliages fait varier la pression qui s'exerce pendant la coulée.

TABLEAU I. — *Coulabilité des alliages aluminium-silicium.*
(Température de coulée : 750°. Température de la coquille : 15°.)

Teneurs en Si.	Longueurs de l'éprouvette de coulabilité.	Teneurs en Si.	Longueurs de l'éprouvette de coulabilité.
^o / _o	cm	^o / _o	cm
0	37,5	8,15	41,0
0,32	35,2	10,80	49,0
0,64	34,4	12,94	55,2
0,92	25,0	13,65	57,0
1,85	24,4	15,70	62,3
3,12	27,5	17,75	62,0
3,90	29,0	19,60	60,0
5,30	31,5	21,72	62,5
5,80	32,0		

TABLEAU II. — *Coulabilité des alliages aluminium-cuivre.*
(Température de coulée : 750°. Température de la coquille : 15°.)

Teneurs en Cu.	Longueurs de l'éprouvette de coulabilité.	Teneurs en Cu.	Longueurs de l'éprouvette de coulabilité.
^o / _o	cm	^o / _o	cm
0	37,1	6,1	38,7
0,64	33,2	7,51	42,3
1,23	33,9	9,35	45,9
1,65	31,2	12,65	50,8
2,25	25,0	16,50	54,4
3,00	27,5	22,05	56,4
4,57	30,0		

(1) *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 634.

TABLEAU III. — *Coulabilité des alliages aluminium-zinc.*
(Température de coulée : 750°. Température de la coquille : 15°.)

Teneurs en Zn.	Longueurs de l'éprouvette de coulabilité.	Teneurs en Zn.	Longueurs de l'éprouvette de coulabilité.
%	cm	%	cm
0	37,5	3,90	27,0
0,30	33,4	5,50	24,5
0,61	32,5	7,10	22,4
1,10	31,9	12,20	21,7
2,10	28,7	30,00	35,3

De l'examen des tableaux on dégage les faits suivants :

1° Pour interpréter les résultats de coulabilité, il est indispensable de tenir compte du facteur densité en même temps que du facteur composition ;

2° Pour les alliages légers d'aluminium étudiés, près du métal pur, dans le domaine de solution-solide, la coulabilité diminue avec la teneur de métal en solution ;

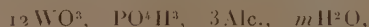
3° Dans les alliages aluminium-silicium on peut remarquer que, malgré le relèvement rapide de leur point de fusion et leur diminution sensible de densité, les alliages hypersilicés (jusqu'à 21,72 pour 100 Si) ont une coulabilité supérieure à l'eutectique (13 pour 100 Si) ;

4° Dans les alliages aluminium-cuivre, l'alliage à 6 pour 100 de cuivre a la même coulabilité que l'aluminium, et l'alliage à 12 pour 100 de cuivre dépasse de 20 pour 100 la coulabilité de l'aluminium pur ;

5° Dans la large zone de solution solide du diagramme aluminium-zinc la coulabilité est diminuée, et malgré les augmentations rapides de densité. Il faut 30 pour 100 de zinc pour obtenir la même coulabilité qu'avec l'aluminium pur.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phospho- et silicotungstates de quelques bases quaternaires. Applications analytiques.* Note de MM. **L. LEMATTE**, **G. BOINOT**, **E. RAHANE** et M^{me} **M. RAHANE**, présentée par M. A. Desgrez.

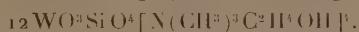
Les acides phosphotungstique et silicotungstique forment, avec les bases organiques, des sels auxquels on a attribué les formules générales



On a signalé des exceptions et souligné, dans le cas de nombreux alcaloïdes, des variations de composition du sel précipité suivant les conditions de formation.

Nous avons étudié les phospho- et silicotungstates de choline, d'acétylcholine, d' α -méthylcholine, d' α -méthylacétylcholine, de bromocholine, d'éthyléther de la bétaine et de l'hydrate de triméthylallylammonium.

Nous avons pu constater que la composition de ces corps reste constante, quelles que soient les conditions de la précipitation. Avec la choline, en particulier, nous avons opéré en milieu neutre, faiblement ou fortement acide, dilué ou concentré, à chaud ou à froid, en présence d'excès de l'un ou l'autre des réactifs, en présence de diverses substances inertes. Les sels de choline précipités restaient identiques à eux-mêmes et correspondaient aux formules



Nous jugeons préférable de ne pas écrire les sels d'ammonium quaternaire sous la forme dualistique, qui peut conduire à leur attribuer une composition incorrecte. En effet, Drummond attribue au phosphotungstate de choline la formule



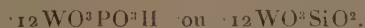
Il serait plus logique d'écrire, si ce corps répondait vraiment à cette composition :



Mais il résulte de nos expériences que le phospho- et le silicotungstate de choline, comme ceux des autres bases quaternaires examinées, cristallisent anhydres. Les formules des phospho- et silicotungstates des bases quaternaires sont donc, dans la mesure où le caractère particulier des corps étudiés (ils sont tous à noyau triméthylammonié) nous permet de généraliser ;



L'incinération au rouge sombre des phospho- et silicotungstates des bases organiques laisse un résidu fixe répondant à la formule



Nous avons déterminé, pour quelques bases, le rapport du poids d'an-

hydride au poids du sel sec de l'incinération duquel il résulte. Il correspond avec précision au rapport calculé d'après les formules ci-dessus :

		Trouvé.	Calculé.
Choline.....	{ Phosphotungstate.	89,65	89,71
	{ Silicotungstate....	86,34	86,38
Acétylcholine.....	{ Phosphotungstate.	86,32	86,33
	{ Silicotungstate....	82,30	82,18
α -Méthylcholine.....	{ Phosphotungstate.	88,54	88,58
	{ Silicotungstate....	84,80	84,94
α -Méthylacétylcholine.....	{ Phosphotungstate.	85,27	85,22
	{ Silicotungstate....	80,99	80,88
Bromocholine.....	{ Phosphotungstate.	84,78	84,75
	{ Silicotungstate....	80,34	80,24
Éthyléther de la bétaine.....	{ Phosphotungstate.	86,38	86,33
	{ Silicotungstate....	82,31	82,18
Hydrate de triméthylallylammonium..	{ Phosphotungstate.	90,02	90,08
	{ Silicotungstate....	86,80	86,80

Nous avons utilisé la précipitation des phospho- et silicotungstates des bases quaternaires pour diverses fins analytiques : 1° la faible solubilité des phospho- ou silicotungstates de la plupart de ces corps, en particulier de ceux de choline et d'acétylcholine, permet un dosage gravimétrique approché à 2-3 pour 100 près, par pesée de sel sec ou du résidu d'incinération; 2° la détermination du rapport entre le poids du sel sec et le poids du résidu, après incinération, correspondant à une base inconnue pure, permet de l'identifier, par son poids moléculaire, avec une bonne approximation; 3° lorsque l'on connaît la base étudiée, la même détermination permet, en général, de vérifier si cette substance est pure ou mélangée à des bases de poids moléculaire différent; 4° dans le cas particulier d'un mélange de deux bases de poids moléculaires différents, la même détermination permet de calculer le rapport pondéral ou moléculaire des deux bases; 5° dans le cas d'une base instable, donnant par décomposition une base de poids moléculaire différent, on peut, de même, déterminer le taux de décomposition de la substance primitive.

Nous avons fait l'étude de l'acétylcholine dont les sels sont progressivement hydrolysés en solution aqueuse, avec formation de choline. La marche de l'hydrolyse peut être suivie avec une approximation d'environ 3 pour 100 par précipitation phospho- ou silicotungstique et pesée, puis incinération du précipité. Cette méthode nous a permis de suivre la décomposition du chlorure d'acétylcholine dissous dans divers solvants oxyhydrilés (alcool éthylique, glycol, glycérine et leurs dérivés).

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'hyposulfite de sodium sur l'iodate de potassium en milieu faiblement acide.* Note de MM. E. CARRIÈRE et J. JULLARD, présentée par M. C. Matignon.

Lorsqu'on verse une solution d'hyposulfite de sodium dans une solution d'iodate de potassium préalablement additionnée d'acide chlorhydrique, de manière à présenter une acidité de l'ordre de $\frac{11 \text{ HCl}}{10} \frac{\text{mol/gr}}{\text{litre}}$, on observe la production d'iode.

L'introduction d'hyposulfite de sodium est prolongée jusqu'à la disparition exacte de l'iode.

L'étude de ce phénomène peut être interprétée par les deux réactions suivantes :



Pour contrôler l'exactitude de ces réactions il est fait usage d'une solution d'iodate de potassium renfermant 1^{re} d'iodate dans 100^{cm} d'eau; d'une solution d'hyposulfite de sodium $\frac{\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2}{10} \frac{\text{mol/gr}}{\text{litre}}$; d'une solution d'acide chlorhydrique $\frac{11 \text{ HCl}}{2} \frac{\text{mol/gr}}{\text{litre}}$; d'une solution de soude $\frac{\text{NaOH}}{2} \frac{\text{mol/gr}}{\text{litre}}$.

Une première méthode de vérification a consisté pour un essai donné, à rechercher la quantité de bisulfate de sodium engendrée, par dosage pondéral sous forme de sulfate de baryum. Cette quantité correspond à un poids déterminé d'iodate de potassium en se basant sur l'équation (2); le complément de l'iodate de potassium utilisé est supposé réduit par l'hyposulfite de sodium qui se transforme en tétrathionate d'après l'équation (1). On peut aussi calculer la quantité totale de solution d'hyposulfite de sodium nécessaire à la réduction de l'iodate et comparer cette quantité à la quantité de cette solution employée effectivement.

Une seconde méthode de vérification consiste à tenir le compte par titrage de l'acidité ou de l'alcalinité produite dans la réaction. En utilisant 20^{cm} d'une solution d'iodate de potassium à 1 pour 100 et en admettant que la réaction (2) s'effectue exclusivement, il suffirait de 7^{cm} de $\frac{\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2}{10} \frac{\text{mol/gr}}{\text{litre}}$ et il naîtrait une acidité correspondant à $2^{\text{cm}}, 8 \frac{\text{HCl}}{2} \frac{\text{mol/gr}}{\text{litre}}$; la réaction (1)

s'effectuant, au contraire, exclusivement il faudrait 56^{cm^3} de $\frac{\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}_2}{10} \frac{\text{mol/gr}}{\text{litre}}$ et il naîtrait une alcalinité égale à $11^{\text{cm}^3} \cdot 2 \frac{\text{NaOH}}{2} \frac{\text{mol/gr}}{\text{litre}}$. Dans un essai donné de réduction de 20^{cm^3} d'une solution d'iodate de potassium à 1 pour 100 acidifiée, il a fallu a^{cm^3} de $\frac{\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}_2}{10} \frac{\text{mol/gr}}{\text{litre}}$. En conséquence, le pourcentage de l'acide iodique qui se transforme en acide iodhydrique avec production de tétrathionate à partir de l'hyposulfite de sodium, est $\frac{a-7}{49} \times 100$; le pourcentage de l'acide iodique qui se transforme en acide iodhydrique avec production de sulfate acide de sodium à partir de l'hyposulfite de sodium est $\frac{56-a}{49} \times 100$. Il est facile, d'après ces éléments, de calculer l'acidité ou l'alcalinité créée que l'on doit trouver et de comparer cette acidité ou cette alcalinité à l'acidité ou à l'alcalinité créée déterminée expérimentalement. La concordance entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés théoriquement a été bonne pour les deux méthodes, mais surtout pour la deuxième méthode, comme en témoigne le tableau suivant :

Numéro de l'essai.	Centimètres cubes de IO_3K à 1 pour 100.	Centimètres cubes de HCl mol/gr 2 litre	Centimètres cubes d'eau.	Centimètres ² cubes de $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}_2$ mol/gr 10 litre versés.	Alcalinité calculée créée en centimètres cubes de NaOH mol/gr 2 litre	Alcalinité trouvée créée en centimètres cubes de NaOH mol/gr 2 litre
	cm^3	cm^3	cm^3	cm^3	cm^3	cm^3
1...	10	5	15	26,8	5,2	5
2...	10	10	15	23,2	4,2	4,2
3...	20	10	30	50	9,4	9,4
4...	20	20	10	17,5	0,2	0

Voici qu'elle est l'influence des divers facteurs sur la réaction. A une même température et pour une même concentration en acide chlorhydrique et en iodate, la quantité d'hyposulfite de sodium nécessaire à la réaction diminue quand la durée d'addition augmente. La formation de sulfate est donc favorisée par une lente introduction de l'hyposulfite de sodium.

La formation de sulfate est favorisée à une même température, pour une même concentration en iodate et pour une même durée d'introduction de l'hyposulfite de sodium par une augmentation de l'acidité chlorhydrique. La formation de sulfate est favorisée pour des concentrations les mêmes en iodate et en acide chlorhydrique et pour une même durée d'introduction de

l'hyposulfite de sodium par une élévation de température. La température restant constante, de même que la durée d'introduction de l'hyposulfite et que les concentrations relatives de l'acide chlorhydrique et de l'iodate, on observe que la formation du tétrathionate est favorisée par la dilution.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'acide cyanique et de l'urée par oxydation ammoniacale du carbone*. Note de M. **GEORGES LAUDE**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

1. Alors que la synthèse de l'acide cyanique par oxydation ammoniacale des principes carbonés était considérée comme irréalisable, M. R. Fosse ⁽¹⁾ a montré que les protides, les glucides, le glycérol, l'aldéhyde formique, engendrent des quantités importantes de carbimide lorsqu'on les oxyde en présence d'ammoniaque.

Nous avons généralisé ⁽²⁾ cette synthèse en montrant que la plupart des fonctions de la chimie organique peuvent donner des substances capables de se transformer en acide cyanique par oxydation.

2. Le carbone semble s'unir dans les mêmes conditions à l'azote, à l'oxygène et à l'hydrogène pour former l'acide cyanique.

Comme nous n'avions pu d'abord réaliser cette synthèse qu'avec de faibles rendements, on pouvait objecter que la carbimide formée provenait non du carbone lui-même, mais des impuretés dont il était souillé.

Dans de nouvelles expériences nous avons opéré sur du charbon de camphre et sur du charbon d'acétylène.

3. La combustion de camphre au creuset ouvert donne une poudre charbonneuse impalpable, d'une très grande légèreté, qu'on épuise au Soxhlet par le benzène cristalisable, jusqu'à obtention d'un liquide incolore, puis d'une manière semblable par l'éther.

Le produit est enfin chauffé au rouge sombre dans un tube à combustion, sous un vide aussi poussé que possible.

L'analyse de cette matière est effectuée, soit en présence de chromate de plomb, soit en présence d'un mélange de chromate de plomb et de bichromate de potassium ⁽³⁾.

⁽¹⁾ R. FOSSE, *L'urée*, Paris, 1928, p. 125-151.

⁽²⁾ R. FOSSE et G. LAUDE, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 684 et 1240; 173, 1921, p. 318. — G. LAUDE, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 435.

Matière.	CO ² .	H ² O.	C pour 100.	H pour 100.
0,1960	0,6966	0,030	96,93	2,30
0,1042	0,366	0,0195	95,97	2,08
0,118	0,42	0,024	97	2,25

Le charbon d'acétylène que nous avons pu nous procurer présentait un grand état de pureté, ainsi que l'établissent les analyses que nous avons effectuées.

Matière.	CO ² .	H ² O.	C pour 100.	H pour 100.
0,1233	0,444	0,0155	98,20	1,39
0,124	0,4505	0,015	99,08	1,34
0,192	0,6974	0,036	99,06	1,73

4. Nous avons pu réaliser à partir de ces deux charbons, la synthèse de l'acide cyanique en opérant sur une faible quantité de matière (0^s, 1).

PROPORTIONS DE RÉACTIFS ET RÉSULTATS :

Charbon de camphre. 0^s, 1. Poudre de cuivre, 1^s. NH³ concentrée, 30^{cm}³. MnO⁴·K, 20^s, ce dernier introduit en quatre fois. Température 40-45°. Durée de l'oxydation, 30 heures environ. Volume de la liqueur d'oxydation, 30^{cm}³.

L'acide cyanique a été transformé, par l'addition de NH⁴Cl, en urée et celle-ci dosée par le xanthidrol.

	Avant chauffage.	Après chauffage.
Dixanthylurée pour 5 ^{cm} ³	0	0,019
Urée pour 100 ^s de carbone.....	0	16,28
Acide cyanique pour 100 ^s de carbone.....		11,39

Charbon d'acétylène. — Mêmes proportions de réactifs et mêmes conditions expérimentales.

	Avant chauffage.	Après chauffage.
Dixanthylurée pour 100 ^{cm} ³	0	0,021
Urée pour 100 ^s de carbone.....	0	9
Acide cyanique pour 100 ^s de carbone.....		6,3

Ce charbon d'acétylène, de par son mode d'obtention, est vraisemblablement un mélange de carbone amorphe et de graphite. Il doit présenter dans ces conditions une aptitude moins grande à l'oxydation. La transformation en acide cyanique est en effet moins aisée qu'avec le charbon de camphre.

Identification de l'acide cyanique. — La liqueur d'oxydation reçoit du

nitrate d'argent, puis de l'acide azotique dilué jusqu'à réaction faiblement alcaline. Les cristaux de CONAg obtenus par deux dissolutions du précipité dans l'eau chaude ⁽¹⁾, séchés, donnent très nettement les réactions colorées microchimiques du cobalti-cyanate de potassium et de l'hydròxylurée.

D'autre part, 0^g,0905 de ce sel argentique, un léger excès de NH^+Cl , et 40^{cm³} d'ammoniaque sensiblement binormale sont introduits dans une petite fiole à bec. Après avoir été porté 10 à 15 minutes à la température de 90-92°, le milieu réactionnel est acétifié et l'on recueille sur creuset de Gooch taré AgCl formé.

Filtrat et eaux de lavage sont recueillis et complétés à 20^{cm³}.

Sur une partie on dose l'urée.

	Matière.	Ag Cl.	Trouvé.	Théorie.
Argent pour 100 ^g de cyanate.....	0,0905	0,0858	71,35	72
Xanthylurée pour 20 ^{cm³}	0,0252	—	—	—
Urée pour 100 ^g de cyanate.....	—	—	39,77	40

5. L'analyse élémentaire donne habituellement un chiffre trop faible pour le carbone et un chiffre trop fort pour l'hydrogène. La pureté des échantillons de carbone mis en expérience était donc plus grande que celle indiquée par l'analyse. Les rendements obtenus en acide cyanique, l'identification de celui-ci par des réactions colorées microchimiques d'une grande sensibilité et par le plus sûr des critères, l'analyse quantitative, permettent d'envisager que la synthèse de l'acide cyanique par oxydation ammoniacale peut être réalisée à partir de l'élément fondamental de la chimie organique.

GÉOLOGIE. — *Un élément de décision pour la controverse relative à la mer saharienne plio-pléistocène.* Note ⁽²⁾ de M. **CONRAD KILIAN**.

Après les travaux de Pomel et de Flamand, l'hypothèse de pénétrations marines plio-pléistocènes importantes au Sahara avait été complètement rejetée.

Dans des publications récentes, j'ai indiqué que la controverse pourrait bien renaître en ce qui concerne le fond de la cuvette crétacico-tertiaire sud-constantinoise, dans lequel les connaissances d'alors ne s'opposaient

(1). R. FOSSE, *L'Urée*. Paris, 1928, p. 125-151.

(2). Séance du 1^{er} décembre 1930.

en rien à imaginer un vaste golfe méditerranéen établi à la fin du Pliocène et disparu par retraits successifs au cours du Pléistocène.

Au cours de mes plus récentes randonnées dans les régions situées au sud-est d'Ouargla, j'ai découvert : 1° aux Gour Bakrât, à quelques kilomètres à l'est d'Ouargla et, plus loin vers l'Est et Sud-Est, 2° près d'Hassi el Khénami; 3° près d'Hassi Smiri; 4° près d'Hassi Madjeira; 5° près d'Hassi beni-Khalifat, des niveaux à végétaux.

Ces niveaux argilo-arénacés, parfois gypseux, sont situés aux environs de la cote 180, vers le haut des escarpements découpant la vaste terrasse qui, à l'est de l'Oued Mya, semble répondre dans le mode le plus élevé aux terrasses de l'ouest de l'Oued Mya attribuées par Flamand à son *Terrain des Gours ou à sa Carapace Hamadienne* (?).

Les végétaux dont il s'agit consistent en empreintes charbonneuses accompagnées de Spirophyton; ils sont conservés dans des positions variées distinctes de l'horizontale. Il n'existe aucun élément ligneux, aucune graine ni fruit. *Ce sont peut-être des algues.*

Des figures d'algues du groupe des *Udotea*, de l'Expédition du Siboga rappellent ces restes végétaux.

La consultation de l'herbier Thuret-Bornet m'a confirmé dans cette constatation que les végétaux d'Hassi Madjeira (pour les qualifier par leur premier gisement découvert) *ressemblent beaucoup* à des algues du groupe des *Udotea*.

Ces végétaux du Terrain des Gours ou la Carapace Hamadienne (?) de l'est de l'Oued Mya sont les premiers témoins de paléo-biologie révélés dans ces formations jusqu'alors dépourvues de restes fossiles; ils permettent d'envisager l'hypothèse marine avec plus d'attention.

GÉOLOGIE. — *Nouvelles observations sur l'âge des calcaires des Monts de Lacaune.* Note de M. M. THORAL, présentée par M. L. Cayeux.

Les Monts de Lacaune, au sud du Massif central, sont adossés au flanc nord du massif gneissique de l'Espinouze. Ils sont constitués par des terrains primaires comprenant des calcaires, des schistes et des grès. Les calcaires jalonnent les zones axiales d'anticlinaux parallèles entre eux, orientés suivant la direction varisque SW-NE. Boisse (1) les rangeait dans

(1) Boisse, *Esquisse géol. du département de l'Aveyron*, Imp. nat. 1876, 410 pages, 1 carte.

les « terrains de transition »; plus tard Bergeron les plaçait dans le Dévonien inférieur ⁽¹⁾ puis dans le Géorgien ⁽²⁾.

J'ai exploré quelques-unes de ces zones calcaires et fait d'intéressantes observations sur l'âge de trois d'entre elles.

L'une débute aux environs de Murat-sur-Vèbre (Tarn), à Causse (feuille n° 232, Bédarioux NW). Le calcaire y est cristallin, gris rosé, dolomitique par places. Il s'enneige sous des schistes cambriens-près de Félières, reparaît sur les pentes W du ruisseau de Poux et se poursuit vers Arnac et Tauriac sur une longueur de plus de 20^{km}. Le substratum de ces calcaires est formé de schistes verts, tendres, visibles dans le lit du ruisseau du Poux où ils renferment de petites amandes calcaires et, sur la route de Maussac à Tauriac, où l'on y observe des grès interstratifiés. Ces schistes sont identiques à ceux signalés par M. Miquel sous les calcaires à *Archæocyathus* de la Montagne Noire (Coulouma) et qui renferment une faune à *Paradoxides Rouvillei* (Acadien inférieur). Les bancs supérieurs du calcaire de Murat sont minees, ils alternent avec des schistes noirs et sont recouverts par d'autres schistes, lie de vin, jaunes, puis verts, sporadiquement ardoisiers avec débris de Trilobites et attribués au Potsdamien par le regretté Bergeron. En s'écartant de l'axe anticlinal, vers le Sud, les schistes sont moins plissés et plus tendres; en cinq points différents, j'y ai découvert une faune à *Paradoxides* gr. *mediterraneus*; *Ctenocephalus coronatus*, *Conocoryphe Héberti*, etc., caractéristique de l'Acadien moyen. La zone calcaire de Murat occupe l'axe d'un anticlinal qui est poussé vers le Sud-Est et qui se superpose, en contact anormal, au Trémadoc supérieur fossilifère, depuis le ruisseau de Poux jusqu'à l'est d'Arnac.

Je crois devoir la dater de l'Acadien inférieur, ainsi que MM. Miquel, Blayac et Daguin l'ont fait pour les calcaires à *Archæocyathus* de la Montagne Noire. J'attribue le même âge à une deuxième zone passant par Boissezon et Mélaques.

Bergeron a délimité près de Murasson (Aveyron), et encore sous le terme de Géorgien, un autre affleurement calcaire qui débute à la l'age et disparaît à 8^{km} au Nord-Est sous les grès rouges du Saxonien au pas de la Bataillolle. On y voit de bas en haut : (a) des strates d'un calcaire cristallin, noir, veiné de calcite; (b) des schistes noirs, très plissés à nodules calcaires

(1) J. BERGERON, *Étude géol. du massif ancien situé au sud du Plateau central* (Ann. Sc. géol., 22, 1889, iv-362 pages, 9 planches, 1 carte).

(2) J. BERGERON, *Carte géol. au 80000*, Feuilles Bédarioux n° 232, Saint-Affrique n° 220.

aplatis en amandes et lentilles de calcaire à entroques; (c) des calcaires à entroques en bancs minces avec lits de schistes satinés interstratifiés.

Dans les schistes (b), j'ai recueilli : *Cardiola interrupta*, de nombreux *Orthocères*, des *Brachiopodes*, *Gastéropodes* *Lamellibranches* dont l'étude confirmera certainement l'âge gothlandien que leur donne déjà *Cardiola interrupta*. Les gisements que j'ai découverts : la Fage, colline de Cabrières (nord de Murasson), les Cambons sont tous dans l'affleurement attribué au Géorgien par Bergeron. Dans les calcaires (c) j'ai recueilli des fragments de tiges d'Encrines et des *Lamellibranches* (Gore del Pon, Ravin de Bourel, Mas de Barthes). Cette zone calcaire et schisteuse de Murasson est donc en partie sinon en totalité du Gothlandien. Elle se relie d'ailleurs au lambeau gothlandien figuré par mon savant prédécesseur au sud-ouest de Murasson. Elle est recouverte au Nord par une lame de schistes séréciteux, « frisés », lardés de filons de quartz, qui a les caractères *mylonitiques* d'une base d'écaille. Au-dessus sont des schistes séréciteux dont la puissance dépasse 100^m. Il y a là un recouvrement anormal dû à des efforts tangentiels venus du Nord-Ouest, qu'on voit bien dans les anciennes galeries de mine de la colline de Cabrières.

En résumé, de ces nouvelles observations, je conclus que :

1° Les formations calcaires des Monts de Lacaune constituent l'ossature du relief de la région. Elles affleurent suivant des zones axiales anticlinales approximativement orientées SW-NE. Certaines sont couchées, simplement poussées et d'autres charriées sur des formations plus récentes.

Donc la tectonique des Monts de Lacaune n'est pas aussi simple que l'examen de la carte géologique pourrait le laisser croire.

2° L'âge de ces calcaires est à établir zone par zone; s'il en est d'acadennes, celles de Boissezon et de Murat, par exemple, d'autres peuvent être plus jeunes : celle de Murasson est gothlandienne.

GÉOLOGIE. — *Observations sur l'altération continentale de certains sédiments.*

Note de M. E. BRET, présentée par M. L. Cayeux.

Les géologues suisses ont depuis longtemps appelé l'attention sur les phénomènes d'altération des calcaires. E. Fleury (1) relate que, dès 1852,

(1) E. FLEURY, *Le sidérolithique suisse, contribution à la connaissance des phénomènes d'altération superficielle des sédiments* (Fribourg, 1909, p. 206 et 207).

A. Quiquerez distinguait dans le Jura suisse quatre sortes d'altérations, soit : l'« altération pâteuse », l'« altération à aspect igné », l'« altération dolomitique » et l'« altération siliceuse ».

Mais la *structure* de ces roches n'a pas encore donné lieu, à ma connaissance, à une étude systématique.

Dans une précédente publication ⁽¹⁾ j'ai donné quelques indications d'ordre général sur l'« altération à aspect igné », je vais étudier l'« altération pâteuse ».

Les observations en pays calcaire les plus précises sont faites sur les épontes des fractures, lorsque ces épontes forment des bancs continus. A une certaine distance de la fracture et en direction de celle-ci on part d'un calcaire normal, puis on voit progressivement naître d'importantes modifications dans la structure de la roche. Ces modifications doivent comme bien entendu être suivies sur des lames minces au microscope car la loupe est insuffisante. Le calcaire a de plus en plus tendance à s'isoler en plages circulaires ou elliptiques, épousant souvent le contour des microorganismes, au milieu de calcite finement cristallisée. Or ce calcaire est à grains fins et il se rapproche beaucoup du calcaire lithographique. Il est sublithographique.

Dans la fracture, l'éponte peut présenter l'un des types d'altération ci-dessus indiqués.

Dans le cas de l'« altération pâteuse », la roche est recouverte d'un enduit blanchâtre pulvérulent, ce qui faisait écrire à Fleury ⁽²⁾ : « La roche devient farineuse... ».

Pour étudier l'« altération pâteuse », j'ai fait exécuter des préparations sur des échantillons après dessiccation, de façon que la lame mince soit à cheval sur la roche et sur son recouvrement pulvérulent. La poudre blanchâtre du calcaire décomposé a été étudiée également, séparément, entre lame et lamelle. Au microscope, avec un fort grossissement, le calcaire apparaît comme constitué par des très petits éléments de calcite ayant des contours quelconques. L'« altération pâteuse » est caractérisée par la mise en liberté de ces éléments qui donnent lieu à une pâte si la roche est soumise à l'humidité.

Ce phénomène est très général en pays calcaire, je l'ai observé notam-

(1) E. BRUET, *Sur l'altération continentale des sédiments* (Bull. Société Sciences Nat. de la Haute-Marne, 12, fasc. 1, 1930).

(2) E. FLEURY, *Op. cit.*, p. 207.

ment en Tunisie : Koudiat S' Mabruk, Djebel Sékarna, Djebel Mélaliss, Djebel Tabouna (calcaires sénoniens), Djebel Touireuf (calcaires sénoniens et nummulitiques), Ain-Alléga (calcaires nummulitiques), etc. Partout il est en rapport avec des fractures minéralisées.

Dans la bordure jurassique du Bassin de Paris, j'ai étudié les calcaires bathoniens et lusitaniens dans des fractures ou sur des plateaux. Ici, l'« altération pâteuse » contribue pour beaucoup à la formation du limon des plateaux, mais elle ne peut à elle seule expliquer l'élaboration de cette couverture meuble des plateaux calcaires. J'ai indiqué ⁽¹⁾ que l'on pouvait penser, dans certains cas, à une formation alluviale, mais généralement on a affaire à un phénomène très complexe sur lequel je reviendrai.

Dans certains gisements tunisiens (zinc et plomb), on peut déceler à l'aide des phénomènes d'altération en pays calcaire une phase *per descensum* qui a suivi la mise en place du minerai et qui a donné lieu à des oxydations et à des concentrations.

Ainsi la cérusite est rencontrée fréquemment à un niveau plus bas que la galène (Djebel Touireuf).

On suit très nettement dans la roche le progrès de l'altération continentale et de ses divers faciès. On constate qu'elle est particulièrement marquée au niveau des amas. Il est net que ces amas sont dus à un véritable *lessivage per descensum* du minerai. Des fragments de calcaire sublithographique restent englobés dans les carbonates de plomb. A la périphérie de ces fragments et sur une certaine épaisseur, on remarque l'« altération pâteuse ». Ils disparaissent peu à peu en profondeur en laissant des vides dans les carbonates de plomb. Dans certaines de ces cavités, le calcaire ne laisse plus qu'un résidu de l'« altération pâteuse ».

Enfin, dans de nombreux gisements tunisiens, au plus bas niveau, on rencontre des grottes tapissées de calcite avec stalagmites et stalagmites (Djebel Sékarna et Djebel Matmata), c'est alors la fin de la minéralisation utile.

Océanographie. — *Le cycle de l'eau; les colonnes liquides et les cônes de giration.* Note de M. J. THOULET.

Le volcanisme sous-marin abyssal dont les graphiques densimétriques ont laissé constater l'abondante distribution sur le fond de l'Océan, l'exis-

⁽¹⁾ E. BRUET, *Sur la nature et l'âge du limon des plateaux au nord-est de la Ferté-sur-Aube* (Comptes rendus, 185, 1927, p. 723).

tence reconnue des colonnes liquides montantes et descendantes et celle des cônes de giration obtenues à l'aide de ces mêmes graphiques permettent de s'expliquer l'économie générale du cycle de l'eau dans la nature et certains détails de la circulation océanique profonde.

L'eau douce indispensable aux continents provient surtout de l'évaporation de l'eau salée de la mer dont la surface liquide continue recouvre plus des trois quarts de la surface du globe terrestre. Cette eau salée en partie vaporisée par la chaleur solaire se répand dans l'atmosphère, s'y condense et donne ainsi naissance aux météores aqueux d'eau douce qui après avoir fécondé le sol continental sous la forme de ruisseaux, cours d'eau et fleuves de tous genres, finissent par rejoindre la mer. L'eau douce est alors redevenue salée après mélange et brassage par les vagues et les courants; elle est maintenant de composition bien homogène et prête à subir une nouvelle évaporation qui forcément l'enrichira en sels et par conséquent l'alourdira. Soumise aux forces d'adsorption elle se groupera et grâce à sa faible diffusibilité thermique et saline, elle tombera verticalement en colonne compacte à travers la masse d'eau ambiante moins riche en sels et par conséquent plus légère avec laquelle elle ne se mélange qu'avec une extrême lenteur.

Elle parvient donc ainsi au contact du sol subocéanique et s'étale en nappe dans cette région volcanique où elle est traversée par les déjections volcaniques chaudes de tous genres, laves, lapilli et gaz qui lui communiquent immédiatement leur haute température; l'eau échauffée devient plus légère et commence à monter à travers la masse d'eau froide ambiante mais en remontant elle traverse maintenant des couches de plus en plus chaudes qui facilitent encore son ascension jusqu'au moment où rencontrant une nappe de densité *in situ* σ_0 identique à celle qu'elle possède elle-même et qui s'est en outre amoindrie par diffusion lente avec les eaux ambiantes déjà traversées, la colonne montante achève de se diffuser et de perdre son individualité. Redevenue eau ambiante et rapprochée de la surface, elle est prête avec la même température et la même salure qu'elle avait autrefois à subir une nouvelle évaporation de sorte que le cycle se ferme pour recommencer indéfiniment.

Cette circulation lente verticale de la mer joint ses effets à ceux de la lente circulation horizontale qui le long du sol abyssal conduit sous-marinement les eaux froides polaires vers les régions équatoriales et dont les graphiques fournissent un exemple remarquable au fond de la large fosse qui s'ouvre en face de Montevideo dans l'Atlantique sud.

Un autre fait pourrait encore s'appliquer à la question, celui des cônes

thermiques de giration représentés par deux exemples, l'un dans le Pacifique, à peu de distance de Taïti, le second dans l'Atlantique sud, près de l'île Tristan da Cunha. Ces deux cônes, centres de tourbillonnement des eaux, sont gigantesques: leur hauteur verticale est d'environ 1100^m pour le premier et 2400^m pour le second. Ils pourraient être attribués à l'action combinée de ces deux courants lents, l'un vertical, l'autre horizontal. La question pour être absolument élucidée aurait besoin d'être appuyée par des documents plus nombreux que ceux que l'on possède actuellement.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Interprétation géologique de mesures magnétiques dans le bassin de Paris*. Note de M. J.-P. ROTHÉ, présentée par M. Ch. Maurain.

1^{re} *Anticlinal du pays de Bray*. — Je me suis proposé de montrer comment un anticlinal parfaitement défini au point de vue géologique se traduit au point de vue magnétique, et j'ai choisi celui du Bray comme étant le seul plissement un peu important du bassin de Paris. L'érosion y fait apparaître en surface tous les terrains du Kimméridgien au Crétacé supérieur. L'étude magnétique a été faite avec la balance de Schmidt (composante verticale). Les valeurs indiquées plus loin sont rapportées à une station de base, elles sont corrigées des effets de la température et de la variation diurne. Les profils exécutés ont permis le tracé de cartes d'isolignes dont l'interprétation conduit aux résultats suivants :

La faille de la retombée nord, généralement invisible, ne se traduit d'aucune manière au point de vue magnétique. Au contraire la composante verticale du champ présente un maximum suivant une bande étroite, allongée NW-SE, particulièrement nette aux environs de Gerberoy (sud de Songeons). ΔZ atteint + 75 γ par rapport à la station de base, soit + 15 à + 30 γ par rapport aux régions avoisinantes. C'est là qu'affleurent les sables et grès ferrugineux du Néocomien. La bande est étroite par suite du plongement assez fort des couches, 30° environ. A l'Ouest, les argiles bleues kimméridgiennes produisent un déficit de ΔZ (+ 45 γ), comme à l'Est les argiles du gault. ΔZ augmente à nouveau, plus légèrement, lorsque viennent en affleurement les calcaires portlandiens d'une part, la craie d'autre part (+ 50 à + 60 γ). Sur le large affleurement des calcaires portlandiens les valeurs demeurent très constantes. Par contre, le Néocomien lorsqu'il forme la région axiale, étant peu homogène, les variations de ΔZ

y sont importantes : l'anomalie dépasse 100 γ à proximité des anciennes exploitations de fer de Sorcy. Au sud de Beauvais, où l'anticlinal s'ennoie et où les couches qui constituent le noyau visible sont de plus en plus récentes, on retrouve un maximum de 15 γ : bois Belloy, par exemple. Ce maximum disparaît quelques kilomètres à l'Est où n'affleurent plus que les couches supérieures au Néocomien. Plus à l'Est encore (Noailles) l'anticlinal qui n'est plus marqué que par le contact par faille du tertiaire inférieur et de la craie ne se traduit plus dans les profils : les variations de ΔZ ne dépassent plus la limite des erreurs.

Ainsi c'est seulement la présence *en affleurement* d'une couche légèrement ferrugineuse qui dénonce sur une carte magnétique, par sa direction bien définie, l'anomalie géologique. Dès que cette couche-repère plonge, l'anomalie magnétique disparaît.

2° *Anomalie magnétique du bassin de Paris.* — J'ai également effectué au variomètre vertical de nombreuses mesures dans la région de Rambouillet-Houdan, afin de préciser davantage la forme de l'anomalie découverte et étudiée par Moureaux. La forme des courbes isanomales est légèrement dissymétrique, l'anomalie décroissant plus rapidement à l'Est (140 γ sur 10^{km}). La région centrale garde dans l'ensemble une valeur constante sur une largeur d'une dizaine de kilomètres avec des maxima aux environs de Houdan et de Rambouillet (+160 γ). Un maximum secondaire qui n'apparaissait pas sur les cartes de Moureaux s'étend de Montfort vers Trappes en direction NW-SE. D'une manière générale les valeurs d'anomalies obtenues sont plus faibles que celles qu'avait indiquées Moureaux. Si l'on compare pour cette même région les résultats des réseaux magnétiques 1896-1904 et 1924, les différences, dont la plus grande part doit être attribuée à la variation séculaire, ne se placent pas au hasard, mais la région où la diminution est la plus forte est justement celle du maximum d'anomalie, qui montre ainsi une tendance à se combler.

Ces résultats, comparés à ceux obtenus sur l'anticlinal du Bray, montrent bien l'absence de relation entre l'anomalie et les plis de couverture du bassin de Paris, dont l'orientation presque semblable avait frappé plusieurs auteurs. Pour attribuer à l'anomalie parisienne une cause plus profonde, on est amené à envisager les dislocations accompagnant la ligne de rebroussement des plis hercyniens dont la direction dans le bassin de Paris est sensiblement la même. Or les travaux des géologues ont montré que cette ligne de « *schaarung* » s'incurve dans le Massif Central et se retrouve suivant une direction NE-SW dans l'est des Pyrénées. Il convient de

signaler que, en accord avec cette direction, une anomalie de la composante verticale du champ s'étend du Massif Central aux Pyrénées à travers le fossé aquitain. Cette ligne est jalonnée par Albi (anomalie par rapport à la valeur normale ⁽¹⁾ : + 230 γ), Villefranche de Lauragais (+ 160 γ), Mazères (+ 250 γ), Pamiers (+ 230 γ), Foix (+ 270 γ) formant au sud du Massif Central la continuation de l'anomalie du bassin de Paris et dessinant ainsi depuis le Pays de Galles jusqu'aux Pyrénées un vaste arc de cercle en coïncidence avec la ligne de rebroussement des plis hercyniens.

BOTANIQUE. — *Régénération de bulbilles sur les feuilles vertes de certaines Liliacées*. Note de M. PIERRE CHOUARD, présentée par M. L. Blaringhem.

En horticulture, la multiplication végétative des bulbes est obtenue par l'utilisation des caïeux qui se forment spontanément. Parfois, en pratiquant des sections en long et en large sur les bulbes, on détermine une production plus active de bourgeons et une régénération de bulbilles sur les écailles lésées; mais le bulbe ainsi mutilé se trouve détruit.

J'ai réussi, mais avec certaines espèces seulement, à obtenir à coup sûr des bulbilles sur les limbes verts des feuilles. Les plantes mères sont ainsi conservées, et, de plus, le phénomène présente le cas intéressant de la régénération d'une plante entière à partir de tissus âgés et bien différenciés.

Sur la Jacinthe des bois par exemple (*Endymion nutans* Dum.), la technique consiste à détacher les feuilles ou à les couper transversalement en deux ou trois morceaux, puis à les conserver vivantes. Il est commode de coucher les fragments de limbe dans une boîte de Petri exposée à la lumière et préalablement garnie d'une couche de papier filtre qu'on maintient légèrement humecté d'eau. On peut encore placer les limbes verticalement au fond d'un tube de verre avec un peu d'eau. L'âge des feuilles prélevées pour l'expérience importe peu pourvu qu'elles n'aient pas encore commencé à se flétrir. A la température du laboratoire et à la lumière d'une fenêtre au printemps les bulbilles commencent à se développer au bout de 2 à 3 semaines. Environ 1 à 2 mois plus tard elles sont devenues

(¹) Voir E. MATHIAS, CH. MAURAIN et L. EBLÉ, *Annales de l'Institut de Physique du Globe de Paris*, 8, 1930, p. 11.

assez grosses pour être plantées et traitées comme les caïeux ordinaires des autres bulbes.

La position des bulbilles régénérées dans ces conditions est déterminée par les règles suivantes. Employons le terme « de l'amont à l'aval » pour désigner le sens qui va de la pointe à la base de la feuille. Là régénération est polarisée : elle apparaît toujours du côté le plus basal de la feuille ou du fragment, le plus à l'aval possible, juste en amont de la section. S'il y a quelque part une éraflure elle provoque aussi, immédiatement en amont, la formation des bulbilles.

D'autre part, la régénération ne se produit jamais qu'en des points où l'épiderme est intact; en effet, l'épiderme m'a paru, à plusieurs reprises, jouer un rôle important dans la production des nouveaux tissus. Le plus souvent la régénération est précédée d'un certain gonflement des tissus sous-jacents.

La régénération se produit sur les deux faces de la feuille, mais de préférence sur la face ventrale ou supérieure. L'axe de la bulbille régénérée est à peu près perpendiculaire à la surface de l'épiderme préexistant. La première écaille produite est, en général, adossée à la section ou à la lésion qui a provoqué la régénération.

J'ai répété ces expériences sur plusieurs espèces qui m'ont donné des résultats très inégaux.

Certaines espèces régénèrent des bulbilles sur leurs feuilles vertes avec la plus extrême facilité : *Brimeura fastigiata* Nob. (= *Hyacinthus fast.* Bert.), de Corse, produit en quelques jours des bulbilles à la moindre lésion, sans qu'il soit nécessaire que les feuilles aient été séparées du bulbe. Le phénomène se produit même à la suite de simples compressions sur certains échantillons mis en herbier, fait que plusieurs flores ont mentionné. Les autres espèces ne donnent des bulbilles que sur les feuilles isolées ou sur les fragments de feuilles. *Brimeura amethystina* Salisb. (= *Hyacinthus ameth.* L.) des Pyrénées et de Croatie, *Scilla verna* Huds., régénèrent en 8 jours environ. *Endymion nutans* Dum., *E. italicus* Nob. (= *Scilla it.* L.), mettent 2 à 3 semaines, mais la réussite est constante; elle est un peu plus aléatoire, quoique très fréquente, pour *E. campanulatus* Parl. et les formes voisines.

Par contre, j'ai toujours échoué jusqu'à présent avec *Scilla bifolia* L., *S. Lilio-Hyacinthus* L., *S. perusiana* L., *Bellevia romana* Rehb., *B. dubia* Rehb., *Ornithogalum pyrenaicum* L.

Les espèces qui réussissent à produire des bulbilles sur leurs tissus verts sont celles dont les feuilles peuvent vivre assez longtemps isolées et détachées du bulbe pour que la régénération ait le temps de s'accomplir. Ce sont toutes des plantes dont les feuilles ont un suc très visqueux. D'autre part, à l'exception de *Scilla verna* qui a un bulbe écailleux, elles appartiennent toutes au groupe des Scillées à bulbes tuniqués, à tuniques coalescentes, et à renouvellement annuel total des parties tubérisées (genres *Endymion* Dum., revis. Nob., et *Brimeura* Salisb., extens. Nob.). Ce rapprochement, par sa constance, méritait d'être signalé.

Par contre, les espèces qui paraissent incapables de régénérer sur leurs tissus verts sont celles dont les feuilles isolées meurent ou pourrissent en 2 ou 3 jours par autolyse ou par infection. Plusieurs d'entre elles sont à suc très peu visqueux.

Les feuilles des espèces capables de régénérer ont une survie prolongée lorsqu'elles sont détachées du bulbe ou fragmentées. En effet, dans les conditions normales, la vie des limbes verts des plantes bulbeuses est écourtée par l'action du bulbe qui les vide de leurs réserves, et par l'apparition d'une couche de séparation qui isole les limbes de leur base tubérisée et coupe la communication avec l'alimentation en eau venant des racines. Au contraire, pour les feuilles mises en expérience, pourvu qu'elles appartiennent à la catégorie résistant à l'autolyse et à la putréfaction, ces causes de mort n'existent plus. En empêchant la formation des bulbilles la survie est prolongée encore davantage; j'ai gardé ainsi une feuille d'*Endymion* vivante durant un an. Il importe seulement d'éviter le flétrissement par dessiccation; la façon dont l'eau est fournie, le sens de sa circulation dans la feuille, paraissent indifférents au bon succès de la survie et de la régénération.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations des acides gras du Sterigmatocystis nigra en fonction de la composition minérale du liquide de culture.* Note de M. CHARLES PONTILLON, présentée par M. Molliard.

Le retentissement de la composition minérale du liquide nutritif fourni au *Sterigmatocystis nigra* sur sa morphologie et sur son chimisme est bien connu; cependant aucune recherche n'a été faite jusqu'à présent sur l'action du milieu minéral sur l'évolution des lipides de cette Mucédinée. C'est cette lacune que j'ai cherché à combler: à cette fin j'ai cultivé le Champignon à 34° C. sur les liquides suivants :

a. Liquide de Molliard au nitrate d'ammoniaque appelé par la suite milieu normal;

b. Liquide à tendance acide dans lequel la source d'azote est le chlorure d'ammonium;

c. Liquide à tendance alcaline obtenu en remplaçant le nitrate d'ammonium du liquide de Molliard par une quantité convenable de nitrate de potassium;

d. Liquide de Molliard, maintenu sensiblement neutre par l'adjonction de 3 pour 1000 de carbonate de calcium.

Les voiles mycéliens ont été récoltés au bout de 48, 72, 96 et 168 heures de culture; le pH des liquides nutritifs a été mesuré colorimétriquement au moment de l'ensemencement et au moment de chaque récolte, et enfin les lipides ont été dosés par la méthode de Lemeland légèrement modifiée. Les résultats analytiques sont rapportés dans le tableau ci-dessous.

Numéros des récoltes.	Durées de culture (en heures).	Milieu normal.	Milieu à tendance acide.	Milieu à tendance alcaline.	Milieu maintenu neutre.
-----------------------------	---	-------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------

1. pH du milieu de culture.

0.....	0 ^h	4,2	4,5	4,6	6,2
1.....	48	1,6	1,7	4,9	6,2
2.....	72	1,6	1,2	5,0	6,4
3.....	96	2,4	0,9	5,0	6,4
4.....	168	8,0	—	—	6,2

2. Poids de substance sèche.

1.....	48	2,744 ^g	2,203 ^g	1,040 ^g	2,637 ^g
2.....	72	3,229	3,236	2,520	3,276
3.....	96	2,151	3,237	2,565	2,870
4.....	168	1,491	2,799	1,409	1,856

3. Poids des acides gras totaux.

1.....	48	0,2140 ^g	0,1221 ^g	0,1029 ^g	0,0983 ^g
2.....	72	0,2683	0,1660	0,2670	0,2100
3.....	96	0,1002	0,1512	0,1465	0,0770
4.....	168	0,0836	0,1114	0,0256	0,0077

Numéros des récoltes.	Durées de culture (en heures).	Milieu normal.	Milieu à tendance acide.	Milieu à tendance alcaline.	Milieu maintenu neutre.
-----------------------------	---	-------------------	--------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------

4. *Points de fusion des acides gras.*

1.....	48	31,5-32,5	36-37	33-35,5	33,0-34,0
2.....	72	30,5-32	36-38	31-35	31,0-32
3.....	96	30,5-31,5	34-35	30-34	30,5-31,5
4.....	168	31,0-32	33-35	32-35,5	31,0-32

5. *Poids moléculaires moyens des acides gras.*

1.....	48	389	225	274	289
2.....	72	297	278	264	299
3.....	96	224	321	240	315
4.....	168	550	237	-	-

6. *Indices d'iode moyens des acides gras.*

1.....	48	30,8	54,7	96,7	67,7
2.....	72	33,4	67,7	80,2	74,0
3.....	96	28,5	85,8	88,2	72,3
4.....	168	31,1	87,4	91,8	-

En milieu à tendance acide, par suite du ralentissement général du métabolisme, la quantité d'acides gras formée est inférieure à celle qui prend naissance en milieu normal et, par suite de la non-fructification, ces acides ne sont que très lentement utilisés. En milieu à tendance alcaline, la quantité maxima d'acides gras formée est comparable à celle du milieu normal, mais la formation est plus lente, ce qui s'explique facilement : au début de la végétation, une partie de l'aliment carboné est utilisée à la formation d'acides nécessaires pour neutraliser la potasse. En milieu pratiquement neutre, la quantité d'acides gras formée paraît assez faible, cependant il est plus rationnel d'admettre que, au fur et à mesure de leur apparition, une partie des acides gras est utilisée pour donner de l'acide oxalique qui sature le calcium du carbonate.

Les points de fusion des acides gras totaux formés sont assez voisins, cependant il convient de noter qu'en milieu à tendance acide, ils sont légèrement plus élevés qu'en moyenne dans les autres milieux et que, dans les autres milieux, le point de fusion le plus bas s'observe au moment de la sporulation.

A part une exception due probablement à la présence de résines, les poids moléculaires moyens des acides gras totaux sont assez comparables et l'on constate fréquemment qu'ils présentent leur valeur minima au moment de la fructification.

L'indice d'iode moyen des acides gras totaux varie d'une façon notable d'un milieu à un autre. Assez faible et sensiblement égal à 30 en milieu normal, il est plus élevé et augmente continuellement en milieu à tendance acide. Plus élevé encore en milieu à tendance alcaline, il présente sa valeur minima immédiatement avant la sporulation. Enfin en milieu maintenu sensiblement neutre, il présente une valeur assez élevée et relativement constante.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la préparation et les propriétés du franguloside (franguline) de l'écorce de Bourdaine du commerce.* Note (1) de MM. M. BRIDEL et C. CHARAUX, présentée par M. L. Mangin.

Le franguloside (franguline) a été retiré pour la première fois de l'écorce de Bourdaine, par Casselman, en 1857.

C'est Schwabe, en 1888, qui en a donné la formule exacte, $C^{21}H^{20}O^9$. Par hydrolyse acide, le franguloside donne une molécule d'émодол (émодine) et une molécule de rhamnose. Thorpe et Robinson, d'une part, Thorpe et Miller, d'autre part, n'ont fait que confirmer l'exactitude de la formule de Schwabe. Les rendements obtenus par les différents auteurs ne s'élèvent pas à 1^{er} par kilogramme d'écorce.

D'autre part, les propriétés du franguloside ne sont pas concordantes. La forme cristalline est en tables quadratiques pour Casselman, en aiguilles réunies en étoiles ou en sphères microcristallines pour Thorpe et ses collaborateurs.

Le point de fusion varie de + 249° (Casselman) à + 225° (Thorpe et Robinson).

Schwabe considère le franguloside comme anhydre et, pour Thorpe et Robinson, il renferme 1,55 à 2,54 pour 100 d'eau. Le pouvoir rotatoire n'est pas indiqué.

Toutes ces discordances tiennent aux difficultés rencontrées par les précédents auteurs pour obtenir le franguloside pur, ainsi qu'aux mauvais rendements de leurs diverses préparations.

Récemment, nous avons montré que l'écorce de Bourdaine renferme un ferment soluble hydrolysant ses glucosides anthraquinoniques solubles dans l'eau avec formation d'un abondant précipité, insoluble.

Nous avons reconnu que ce précipité était constitué, en majeure partie, par du franguloside qu'il était facile de préparer à l'état cristallisé.

(1) Séance du 24 novembre 1930.

En nous basant sur ces faits, nous avons trouvé un procédé qui permet d'extraire 25^e de franguloside pour 1^{re} d'écorce. Cette grande différence avec les rendements obtenus par les précédents auteurs tient à ce que le franguloside n'existe pas à l'état libre dans la Bourdaine. Les précédents auteurs n'ont obtenu que le franguloside qu'ils avaient mis en liberté au cours des traitements de l'écorce et cette quantité est faible. Au contraire, en laissant agir sur la combinaison glucosidique du franguloside le ferment de l'écorce, on met en liberté la totalité du rhamnoside que l'on peut extraire ensuite facilement. Notre procédé basé sur ce principe est le suivant :

On mélange la Bourdaine du commerce pulvérisée (tamis n° 15) avec quatre fois son poids d'eau. Le ferment de l'écorce agit sur les glucosides et le précipité de franguloside se fixe sur la partie de la poudre insoluble dans l'eau. Après 12 heures, onessore la poudre et on la sèche à l'étuve à + 30°. Cette poudre « autohydrolysée » est alors épurée par percolation continue à l'éther pendant 12 heures. Le franguloside brut se dépose dans l'éther. On en obtient 45^e par kilogramme.

Pour le purifier, on le fait d'abord cristalliser dans l'alcool à 95°. On obtient ainsi 25^e de franguloside cristallisé par kilogramme. Il est donc facile d'obtenir, par ce procédé, des quantités importantes de franguloside. Nous avons réussi ensuite à l'obtenir, absolument pur, en cristaux très nets en le faisant cristalliser d'abord dans l'alcool amylique, puis dans un mélange de 2 volumes de pyridine et 1 volume d'eau.

Le franguloside pur se présente sous forme d'une poudre orangée à reflets soyeux, rappelant la litharge cristallisée. Au microscope, il est constitué par des cristaux jaune pâle, en fuseaux, nettement séparés.

Ses propriétés sont les suivantes :

Il renferme 4,45 pour 100 d'eau qu'il perd à + 90°, dans le vide. Cette proportion correspond environ à une molécule (théorie pour $C^{21}H^{20}O^9 \cdot H^2O$: 4,14 pour 100).

Le franguloside est lévogyre : $\alpha_D = -134,40$ (environ) ($p = 0,0496$; $v = 100$; $l = 9$; $\alpha = -20'$), en solution dans l'acide acétique contenant un cinquième d'eau.

Son point de fusion instantané, au bloc Maquenne, est de + 246°. Mais à + 197°, il subit une transformation de couleur instantanée et le franguloside ainsi transformé fond à + 249°.

Le franguloside est réducteur. Son pouvoir réducteur déterminé par la méthode de M. G. Bertrand équivaut à 0,348 de celui du glucose.

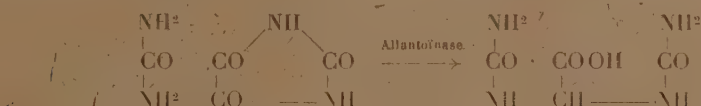
L'hydrolyse acide est difficile à réaliser intégralement à cause de son insolubilité dans les acides minéraux dilués. En dissolvant le franguloside dans l'acide formique renfermant un tiers d'eau, on arrive à l'hydrolyse

totale, en présence de 3 pour 100 d'acide sulfurique, à $+100^{\circ}$. Rhamnose trouvé : 38,80 et 40,94 pour 100. Théorie : 39,42 pour 100.

Nous n'avons rencontré jusqu'ici aucun ferment susceptible d'hydrolyser le franguloside en ses constituants.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Présence dans de nombreux végétaux alimentaires de l'allantoïne, accompagnée ou non, d'acide allantoïque, d'allantoïnase et d'uricase.* Note de MM. R. FOSSE, A. BRUNEL, P. DE GRAEVE, P.-E. THOMAS et J. SARAZIN, présentée par M. Émile Roux.

1. L'allantoïne, signalée dans quelques plantes, est, en réalité, fort répandue dans le règne végétal. L'allantoïnase, qui souvent l'accompagne, la transforme *in vitro* et *in vivo* en acide allantoïque (R. Fosse, A. Brunel et P. de Graeve) :

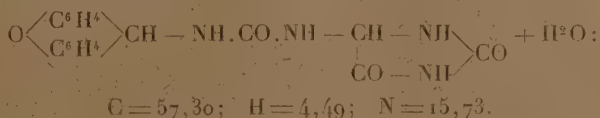


Le ferment destructeur de l'acide urique chez les animaux (Ch. Richet), producteur d'allantoïne (Wiechowski), en quantité théorique (R. Fosse, A. Brunel, P. de Graeve), existe aussi chez les végétaux (R. Fosse, A. Brunel et P. de Graeve). L'uricase, souvent associée aux deux uréides glyoxyliques naturels et à l'allantoïnase, atteste par sa présence que l'allantoïne et l'acide allantoïque dérivent des nucléïnes chez les végétaux.

2. *Identification, par l'analyse quantitative élémentaire, de l'allantoïne contenue dans la pomme de terre.* — Précipiter par l'acétate basique de plomb le suc d'expression de ce végétal (21,300 produits par 12^{kg} de tubercules); essorer; éliminer le plomb par H²S et ce gaz par courant d'air; concentrer dans le vide à un tiers; ajouter de l'acétate sodique (20 pour 100) et mercurique (1 pour 100) (réactif de Wiechowski); après une nuit à la glacière, recueillir et laver le précipité; le décomposer par H²S, en présence d'eau (15^{cm}³); évaporer à sec au bain-marie; reprendre le résidu par l'eau (1^{cm}³, 5) et l'acide acétique (3^{cm}³); centrifuger pour séparer de l'oxalate calcique et ajouter au liquide du xanthidrol pur (0^g, 03).

Analyses, d'après Pregl, des cristaux rhombiques, obtenus après dissolution dans l'alcool méthylique (1^{cm}³, 5) à l'ébullition, au reflux :

Trouvé pour 100 : C = 57,20; H = 4,25; N = 15,75. Théorie pour



Rendement en produit pur, environ 1^{mg} par kilogramme de plante traitée.

3. *Identification par l'analyse quantitative élémentaire de l'allantoïne contenue dans la graine de Soja hispida.* — La recherche de cet uréide dans les végétaux riches en *allantoïnase* nécessite la destruction préalable de ce ferment. Sans cette précaution, on trouverait l'acide allantoïque dans des végétaux qui n'en contiennent pas. Une macération de soja, conservée quelques heures à la température ordinaire, contient de l'acide allantoïque, ainsi que le montre sa réaction colorée glyoxylique après chauffage avec HCl. Elle n'en renferme point, si elle a été préparée en introduisant la graine broyée dans HCl dilué ou l'eau bouillante.

Expérience. — Délayer la graine finement moulue (1^{kg}) dans HCl N/20 (3 litres); après une nuit, ajouter au mélange de l'acétate basique, de plomb; essorer; soumettre le résidu à la presse et traiter le liquide comme dans le cas précédent. Point de fusion de la xanthyallantoïne ainsi obtenue 214° - 216° avec coloration à 210° .

Trouvé pour 100 : N = 15,68. Théorie pour $C^{17}H^{14}O^4N^1 + H^2O$: N = 15,73.

4. *Présence de l'allantoïne et de l'acide allantoïque dans le chou-fleur.* — Le dosage de l'acide allantoïque préformé, effectué sur le suc d'expression centrifugé (10^{cm^3}) d'après la technique déjà publiée (*Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1418) donne : xanthyurée, $0^s,009$; acide allantoïque par litre, $0^s,188$.

Le dosage de l'acide allantoïque contenu dans le suc (10^{cm^3}), après fermentation sous l'influence du soja; produit : xanthyurée, $0^s,0124$; acide allantoïque total, préformé et formé aux dépens de l'allantoïne : $0^s,26$ par litre; acide allantoïque provenant de l'allantoïne : $0^s,260 - 0^s,188 = 0^s,072$ par litre.

D'où allantoïne par litre de suc $0^s,072 \frac{158}{176} = 0^s,063$.

5. *Présence de l'allantoïnase dans le chou-fleur. Formation de l'acide allantoïque par fermentation spontanée du suc.* — Placer, au bain d'eau à 40° , le suc chloroformé, avec ou sans carbonate d'ammonium, et le suc privé de diastases par chauffage, 30 minutes, à 100° ; doser l'acide allantoïque, avant et après fermentation.

Le suc du chou-fleur produit, après 22 heures à 40° : $0^s,063$ d'acide allantoïque, en présence de carbonate d'ammonium et seulement $0^s,016$ en l'absence de ce sel. Ici, encore, nous constatons que l'acide allantoïque des végétaux dérive par fermentation de l'allantoïne.

6. Recherche de l'acide allantoïque, de l'allantoïne, de l'allantoïnase et de l'uricase dans quelques végétaux alimentaires.

Noms.	Acide			
	allantoïque.	Allantoïne.	Allantoïnase.	Uricase.
<i>Triticum sativum</i> (Blé), graine...	o	+	o	+
<i>Hordeum vulgare</i> (Orge), graine..	o	+	o	o
<i>Zea Mays</i> (Maïs), graine.....	o	+	o	+
<i>Brassica Napus</i> (Navet), racine...	+	+	o	o
<i>Brassica oleracea</i> (Chou-fleur)....	++	+	+	o
<i>Soja hispida</i> (graine).....	o	+	++	++
<i>Cicer Arietinum</i> (Pois chiche), graine.....	o	+	+	-
<i>Phaseolus vulgaris</i> (Haricot) :				
Légume avant formation de la graine.	++	++	+	traces
Légume avec graine.....	++	++	+	+
Mange-tout Saint-Fiacre, graine...	+	+	+	+
Graine âgée de 15 ans.....	o	+	+	traces
<i>Pisum sativum</i> (Pois) :				
Graine très jeune.....	++	++	+	traces
Graine fraîche bien formée.....	+	+	+	+
Graine pour semence.....	o	+	+	+

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Affaiblissement du pouvoir-tampon capillaire du sérum cancéreux. Note (1) de M. W. KOPACZEWSKI, présentée par M. d'Arsonval.

Les recherches sur les caractères physico-chimiques du sérum sanguin humain ont démontré les faits suivants :

1° La concentration moléculaire globale, déterminée soit par la cryométrie, soit par la réfractométrie, est, dans les conditions physiologiques, constante ($\Delta = -0,56$, Hamburger; $N_d = 1,3487-1,3517$, Reiss).

2° La concentration en ions H^+ est également fixe [$pH = 7,35$ (Henderson)].

3° La concentration ionique globale varie peu [$C = 110,0 \cdot 10^{-4}$ (Kopaczewski)].

4° La tension superficielle oscille entre 67,5 et 68,5 dynes/cm (Kopaczewski). Cette constance des caractères physico-chimiques du sérum

(1) Séance 1^{er} décembre 1930.

humain devait logiquement conduire à la conclusion, qu'il existe dans l'organisme un mécanisme spécial, permettant de rétablir toute variation des constantes en question. Ce mécanisme, appelé par Fernbach le pouvoir-tampon, commence à être connu en ce qui concerne la régularisation des ions H^+ . On ne savait pas que l'organisme possédait également un pouvoir-tampon vis-à-vis des autres ions et qu'il était capable de s'opposer à toute variation de ses constantes capillaires.

Nous avons démontré ces derniers points dans un travail expérimental, basé sur un grand nombre de déterminations de la conductibilité électrique et de la tension superficielle du sérum humain, additionné de substances capillaires diverses ⁽¹⁾; nous avons donné, de plus, un début d'explication du mécanisme de ce pouvoir-tampon capillaire ⁽²⁾.

En présence de ces faits, une autre conclusion se présentait à l'esprit : les recherches concernant les modifications des caractères physico-chimiques des humeurs dans divers états pathologiques sont sans intérêt au point de vue d'un diagnostic précoce, car le pouvoir-tampon rétablit rapidement toute action, tendant à modifier les caractères physiques des humeurs : ces modifications ne peuvent apparaître avant que le pouvoir-tampon du sérum soit, en partie tout au moins, épuisé.

Par conséquent, le centre de gravité de ces recherches doit être déplacé vers l'étude du degré du pouvoir-tampon des humeurs. La possibilité éventuelle de fixer un affaiblissement de ce pouvoir indiquerait alors immédiatement l'existence d'un état pathologique.

Guidé par ce raisonnement, nous avons étudié le pouvoir-tampon du sérum des cancéreux (cancers non opérés de la langue, du sein et de la face, à la période précachectique).

Voici les résultats obtenus, rapidement énoncés :

1° Le pouvoir-tampon du sérum vis-à-vis des ions d'hydrogène ne semble pas altéré;

2° Le pouvoir-tampon capillaire est nettement abaissé.

⁽¹⁾ M. W. ARCISZEWSKI et W. KOPACZEWSKI. *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 1029, et *Protoplasma*, 9, 1930, p. 598.

⁽²⁾ W. KOPACZEWSKI, *C. R. Soc. Biol.*, 102, 1929, p. 749.

Pouvoir-tampon capillaire du sérum normal et du sérum cancéreux.

Addition de glycocholate de Na pour 100.	Tension superficielle en dynes/cm.	
	Sérum normal (59 séries).	Sérum cancéreux (14 séries).
0,00000.....	68,2	67,8
0,00025.....	68,2	67,2
0,00050.....	68,2	66,8
0,00075.....	68,1	66,1
0,00100.....	68,3	65,5
0,00250.....	65,9	64,1
0,00500.....	51,2	50,5

Ces résultats corroborent les constatations faites précédemment par nous au sujet de la diminution de la tension superficielle chez les cancéreux avancés, résultats aujourd'hui confirmés par un grand nombre d'auteurs (Bauer, Solówiew, Kagan et autres) (1). La constance de ces faits, leur concordance avec les observations précédentes, nous autorisent à les faire connaître, malgré le petit nombre de cas étudiés. Les cancérologues pourront, plus facilement qu'un chercheur isolé, les réunir en nombre plus grand et déterminer la valeur de ces constatations préliminaires.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Un nouveau facteur de la nutrition.* Note de M. A. BAKKE, M^{lle} V. ASCHERHOU et M. CHR. ZBINDEN, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Au cours d'essais avec un produit que l'on prétend être un extrait concentré de vitamines B, nous avons fait une singulière constatation.

Si l'on donne à des rats noirs, ou noirs et blancs, ce produit comme source de vitamines B, avec une nourriture de base ne les contenant pas, on remarque bientôt que leur poil devient gris argenté.

Il est vrai que chez des rats de même couleur rendus anémiques, le poil passe aussi au gris, mais c'est alors un gris blanchâtre, très différent de l'autre. En outre, dans le premier cas, l'hémoglobine ne diminue pas comme on l'observe toujours dans l'évolution de l'anémie.

(1) W. KOPACZEWSKI et A. H. ROFFO, *Presse médicale*, 29, 1921, p. 595. — W. KOPACZEWSKI et P. FORNARA, *C. R. Congrès français de médecine*, 1922, p. 207. — M. BOEHM et W. KOPACZEWSKI, *Protoplasma*, 6, 1929, p. 302.

Les animaux employés pour nos essais paraissaient se bien porter. Toutefois, nous avons relevé chez eux des troubles profonds, semblables à la xérophthalmie, quoique les sujets ne fussent pas carencés en vitamines A. La reproduction aussi était très anormale. Certains rats restaient stériles, les autres donnaient naissance à des petits chétifs, incapables de vivre, ou à des mort-nés. Aucune naissance normale.

Nous n'avons pas observé, ce qui était naturel, les manifestations spécifiques de la carence en vitamines B, mais le produit destiné à fournir celles-ci, loin d'être riche, a dû être donné en proportions beaucoup plus grandes qu'il n'était indiqué. Nous avons cependant pu l'utiliser comme source de vitamines B, à doses suffisantes.

Comme il s'agissait de vitamines B, il nous a paru intéressant d'ajouter de la levure au régime des animaux, afin d'éprouver si nous avions affaire à une modification dans la qualité de ce groupe de vitamines. Or nous avons constaté qu'avec cette adjonction, la décoloration particulière du poil se produisait dans certains cas, tandis que dans d'autres elle ne se produisait pas. D'une manière générale, nous avons rencontré de notables variations dans le résultat de nos expériences. Toutefois le passage au gris argenté a été constaté dans chaque expérience. De même nous avons toujours obtenu la guérison avec certains autres produits, dont nous dirons quelques mots plus loin.

D'autre part, comme il était indiqué que la matière première du produit en question était le germe de blé « dont les éléments toxiques ont été enlevés », nous avons étudié l'effet de la réintroduction dans le régime de ces extraits de germes de l'huile obtenue soit par l'acétone, soit par l'éther. Il va sans dire qu'en enlevant l'huile des germes, on enlève aussi les vitamines liposolubles, circonstance qui aurait pu jouer un rôle dans les phénomènes observés par nous.

On s'est basé pour éliminer cette huile sur les publications de certains laboratoires américains qui en affirment la toxicité. Mais en réalité les expérimentateurs américains avaient sans doute forcé la dose de cette huile, dont il n'est pas étonnant qu'une forte quantité nuise, et puisse même devenir toxique. Nous n'avons pas pu confirmer cette toxicité avec des doses convenables.

Quoi qu'il en soit, notre adjonction d'huiles de germes n'a pas empêché le poil des rats de tourner au gris particulier mentionné plus haut.

Nous avons ensuite essayé diverses farines alimentaires qui avaient comme base principale le blé entier. Résultat frappant de l'introduction de cet ali-

ment dans le régime : au bout de peu de temps, tous les rats, sans exception, de gris argenté redevinrent noirs. Poussant l'expérience plus loin, nous avons alors donné à un groupe de ces rats des grains de blé entiers, et, à un second groupe, les germes séparés. Dans le premier cas, le poil des rats resta noir, tandis que dans le second, il s'argenta. Ces derniers rats purent être rendus noirs, par l'adjonction de blé entier à leur régime.

En donnant à des rats noirs du son de blé, dont les germes sont un des éléments, nous avons remarqué quelque chose de semblable, quoique à un degré moindre, en ce qui concerne la décoloration du poil noir ; nous avons observé en outre d'autres manifestations malades chez ces animaux, surtout une maladie des yeux ressemblant à la xérophtalmie, mais qui ne l'est pas vraiment, car ces rats n'ont pas pu être guéris par l'huile de foie de morue.

Comme il suffisait d'une très petite quantité du produit en question pour obtenir cet effet sur le poil, nous avons pensé à la possibilité d'une action toxique, contre-balancée par les éléments du blé entier. Chose curieuse : si l'administration de ce produit, ou des germes de blé tout simplement, est continuée pendant longtemps, il arrive souvent que la couleur du poil des animaux redevient normale, sans autre, comme si les animaux s'habituait à l'action toxique, de sorte qu'elle n'ait plus d'effet.

Nous avons fait des constatations diverses au cours de nos essais qui ont maintenant duré très longtemps et que nous avons faits sur un très grand nombre d'animaux. Un point reste cependant constant : avec les germes de blé, le poil noir des rats devient gris argenté, et ce phénomène est accompagné des autres anomalies signalées plus haut, pendant que, d'autre part, par l'adjonction du blé entier, l'état normal est rétabli. Il s'agit donc d'un phénomène fondamental et général.

Nos recherches se poursuivent.

BIOLOGIE. — *La notion de sexualisation somatique.*

Note de M. Ph. JOYET-LAVERGNE, présentée par M. L. Mangin.

Les divers caractères de la sexualité exprimés par le soma sont souvent considérés comme de simples manifestations de l'activité des hormones sexuelles. Or, même chez les Vertébrés supérieurs, il existe des caractères sexuels somatiques indépendants des hormones. D'autre part, chez les Insectes, les Crustacés, les Vers, les cellules du soma peuvent posséder des caractères de sexualité tout à fait indépendants des cellules germinales.

Pour tous les organismes : Vertébrés, Invertébrés, Végétaux, nous exprimons les qualités particulières du soma qui traduisent son état sexuel par la notion de sexualisation somatique.

La sexualisation somatique est justiciable de la notion de polarisation et des lois de sexualisation cytophasmique ⁽¹⁾. Une élévation de température peut transformer la coloration de *Lacerta muralis* femelle en une coloration du type mâle (Kammerer). Inversement un abaissement de température fait apparaître sur les pupes mâles de *Stilpnotia salicis* des caractères femelles sur les antennes et les organes copulateurs (Kosminsky). Conformément à la première loi de sexualisation cytoplasmique, l'élévation de température agit sur le métabolisme de l'organisme femelle en le rapprochant d'un type mâle ⁽²⁾, les cellules du soma de *Lacerta* traduisent ces conditions nouvelles en se polarisant vers le sens mâle. L'abaissement de température rapproche, au contraire, le métabolisme de celui d'un type femelle ⁽³⁾, le soma du *Stilpnotia* mâle se polarise alors vers le sens femelle. La Poule ou la Pigeonne peuvent acquérir graduellement les caractères somatiques d'un mâle par l'effet de la tuberculose (Crew, Riddle); or, l'organisme tuberculeux femelle réalise, tant par son métabolisme basal que par le pouvoir réducteur de ses tissus et les qualités chimiques de son sang, des conditions de milieu intérieur qui, d'après la première loi de sexualisation, le rapprochent d'un type mâle, l'acquisition de nouveaux caractères sexuels somatiques est une conséquence de la nouvelle polarisation sexuelle.

La teneur en graisses du sang des crabes mâles, parasités par la sacculine se rapproche de la teneur d'un sang femelle: or, les crabes mâles parasités acquièrent des caractères sexuels secondaires femelles (Smith). L'effet du parasitisme provoque chez le mâle de *Thelia bimaculata* la genèse d'une quantité supplémentaire de graisse, en même temps qu'apparaissent chez lui les caractères d'un soma féminin (Kornhauser). Chez *Triton alpestris*, l'organisme mâle peut prendre des caractères sexuels secondaires femelles corrélativement à l'apparition d'une bande adipeuse supplémentaire (Champy). Dans ces trois cas, la modification du métabolisme des graisses s'effectue d'une façon telle, d'après la deuxième loi de sexualisation ⁽⁴⁾, que l'organisme mâle réalise des conditions rapprochées de celles d'un type

(1) Ph. JOYET-LAVERGNE, *Rev. gén. Sc. p. et app.*, 38, 1927, p. 141, et *Protoplasma*, 3, 1928, p. 357.

(2) Ph. JOYET-LAVERGNE, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 818, et *Protoplasma*, 7, 1929, p. 448.

femelle. Les caractères somatiques femelles qui apparaissent alors peuvent être considérés comme l'expression de la polarisation sexuelle nouvelle prévue par la deuxième loi.

D'une façon générale, lorsque les éléments du soma manifestent, dans leurs qualités, des caractères pouvant se rattacher au sexe, la polarisation de ces éléments vers un type sexuel s'effectue dans le sens prévu par les lois de sexualisation.

Les caractères sexuels morphologiques nouveaux qui peuvent apparaître graduellement, au cours des phénomènes d'intersexualité ou de changements de sexe, constituent la réponse des éléments du soma aux conditions physico-chimiques nouvelles apparues dans l'organisme. La sexualisation cytoplasmique a montré, en effet, que les qualités physico-chimiques de sexualisation étaient des caractères primitifs et fondamentaux de la sexualité. Les résultats de Perkins (1) apportent une conclusion semblable. Le sang des crabes mâles parasités donne avec les divers tests chimiques du sexe (1, Manoïloff ; 2, Joyet-Lavergne ; 3, Falk et Lorberblatt) des réactions d'un sang femelle. Or, cette qualité chimique du sang existe chez les crabes parasités avant qu'aucun changement morphologique ait apparu. Quand les caractères sexuels secondaires apparaissent, ils expriment des manifestations de la sexualisation somatique nouvelle créée par le parasitisme. Les diverses manifestations de la sexualité, aussi bien celles du soma que celles du germe, sont sous la dépendance des qualités physico-chimiques de l'organisme.

Correns (2), dans son très remarquable ouvrage sur la sexualité des végétaux supérieurs, range dans la catégorie des caractères sexuels secondaires les qualités chimiques sexuelles révélées par la réaction de Manoïloff, celle de Bernatzki et celles de Joyet-Lavergne. D'après ce que nous venons de voir, les qualités biochimiques et les caractères sexuels secondaires ne peuvent être rangés dans la même catégorie. Les qualités physico-chimiques qui expriment la sexualisation sont des qualités primitives et déterminantes ; les caractères sexuels secondaires constituent seulement la réponse de l'organisme, dans le plan morphologique, à la sexualisation de ses tissus.

(1) M. PERKINS, *Nature*, 120, 1927, p. 654.

(2) C. CORRENS, *Bestimmung, Vererbung und Verteilung des Geschlechtes bei den höheren Pflanzen*, 1928, Borntraeger, Berlin.

PARASITOLOGIE. — *La transmission du Kala-Azar méditerranéen par une tique : Rhipicephalus sanguineus*. Note de MM. **GEORGES BLANC** et **J. CAMINOPETROS**, présentée par M. E. Roux.

Depuis vingt-cinq ans que le problème du mode de transmission des leishmanioses viscérales est à l'étude, on a incriminé tour à tour la plupart des Arthropodes piqueurs et, toujours, sans arriver à un résultat probant. Une des causes les plus importantes de ces échecs a été, sans conteste, pendant longtemps, le manque d'animal d'expérience sensible au virus du Kala-Azar.

La découverte que nous avons faite, il y a un an, d'un rongeur commun en Macédoine grecque, le *Spermophile* (*Citellus citellus*) ⁽¹⁾, qui est d'une sensibilité remarquable au virus du Kala-Azar méditerranéen, nous a permis d'entreprendre une série de recherches expérimentales sur le mode de transmission de cette maladie.

Le fait que dans les régions méditerranéennes, où sévit le Kala-Azar, les chiens sont beaucoup plus fréquemment atteints que les hommes, indique que, très probablement, l'agent transmetteur de la maladie est un parasite habituel du chien et accidentel de l'homme. Tel est le cas du *Rhipicephalus sanguineus* et telle est la raison qui nous a incités à expérimenter avec cet acarien.

Le problème posé pour cette première série de recherches a été le suivant : Les tiques peuvent-elles s'infecter, à divers stades de leur évolution, sur des animaux atteints de Kala-Azar ? En cas d'infection, ces tiques restent-elles infectées après la mue qui transforme la larve en nymphe et la nymphe en adulte ?

Pour déceler l'infection, nous avons eu recours à la méthode expérimentale et inoculé des *Spermophiles* avec les tiques supposées infectées. Les animaux ont été conservés en cages grillagées et mis à l'abri des insectes piqueurs. Voici les résultats apportés par les expériences :

1° *Les larves de Rhipicéphales s'infectent sur l'animal infecté de Kala-Azar.*

Expérience. — Le 5 juin 1930, nous récoltons une très grande quantité de larves de *R. sanguineus*, qui viennent d'éclore au laboratoire, et les portons sur un *Spermophile* infecté expérimentalement de Kala-Azar (virus humain). Du 7 au 10 juin, récolte des larves gorgées. Le 11 juin, 200 larves

(1) G. BLANC, et J. CAMINOPETROS, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 800.

sont broyées dans de l'eau physiologique. Le produit obtenu est inoculé à deux *Spermophiles*, à l'un sous la peau, à l'autre sous la peau et dans le foie. Le 5 août, les deux animaux meurent. La rate et le foie sont intensément parasités.

2° *Les nymphes de Rhipicephales s'infectent sur l'animal infecté de Kala-Azar.*

Expérience. — Le 22 juillet, 40 nymphes de *Rhip. sanguineus*, gorgées, sont prélevées sur un chien spontanément atteint de Kala-Azar. Après lavage au sublimé et à l'eau physiologique, ces nymphes sont broyées comme précédemment et le produit, dilué en eau physiologique, est inoculé à 10 *Spermophiles*, dans le foie. Huit de ces animaux meurent quelques jours plus tard d'une infection intercurrente. Des deux survivants, l'un est sacrifié le 27 novembre. La rate est énorme, elle pèse 2^g, son parenchyme est bourré de parasites.

3° *Les Rhipicéphales infectés à l'état de larves ou à l'état de nymphes restent infectés après la mue qui a transformé celles-ci en adultes, celles-là en nymphes.*

Expérience I. — Le 7 août des larves de *R. sanguineus*, âgées de quelques jours, sont mises à piquer sur un *Spermophile* infecté de Kala-Azar (virus humain). Les larves gorgées sont récoltées du 11 au 15 août, mue le 28. Les jeunes nymphes sont broyées en eau physiologique et inoculées à dix *Spermophiles*, par voie sous-cutanée et intrahépatique. Le 27 novembre, un de ces *Spermophiles* est sacrifié; la rate est énorme, les *Leishmanias* abondent.

Expérience II. — Trente nymphes de *R. sanguineus* sont prélevées sur un chien atteint de Kala-Azar, le 18 juillet. Les nymphes, conservées au laboratoire, muent. La mue est terminée le 2 août. Ce jour même les jeunes tiques adultes sont broyées, suivant la technique habituelle. Cinq *Spermophiles* sont inoculés dans le foie. L'un d'eux, sacrifié le 27 novembre, présente une énorme rate (4^g). La rate et le foie fourmillent de parasites.

Résumé et conclusions. — Des expériences précitées il ressort :

1° Que les larves et les nymphes de *Rhipicephalus sanguineus* s'infectent en se gorgeant sur des animaux atteints de Kala-Azar naturel ou expérimental.

2° Que les larves et les nymphes infectées restent infectées même après la mue qui transforme celles-ci en adultes et celles-là en nymphes.

Cette adaptation des *Leishmanias* au *Rhipicéphale* montre que cette tique est l'hôte intermédiaire du flagellé et, par conséquent, doit être l'agent de transmission du Kala-Azar méditerranéen.

Il reste à établir si l'infection est transmise, de l'acarien au vertébré, par piqûre ou par souillure de la plaie cutanée.

THERAPEUTIQUE. — *Des injections d'autolysats cancéreux dans le traitement des cancers.* Note de M. **JOSEPH THOMAS**, présentée par M. Charles Richet.

I. Dans une précédente Communication (*Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1592), j'ai signalé les résultats favorables que j'ai obtenus dans le traitement des tumeurs cancéreuses par des injections d'autolysats cancéreux : atténuation et, dans certains cas, cessation des douleurs, diminution de volume de la tumeur principale et des adénopathies, disparition de la fétidité des écoulements, augmentation du poids corporel avec relèvement de l'état général.

Je viens aujourd'hui apporter quelques-uns des cas les plus intéressants, en prenant un cas-type par organe (le diagnostic histologique a été fait pour chacune de ces observations).

Estomac. — Femme, 60 ans. Troubles dyspeptiques de longue date : incoelena, pas d'hématémèses : douleurs thoraciques en ceinture, s'irradiant dans le milieu du dos : amaigrissement extrême, anémie très prononcée. Gastro-entérostomie en 1926. Depuis cette date, on fait, tous les ans, deux séries de 12 injections. La malade, qui digère très bien, a recouvré ses forces, digère, vaque à ses occupations, a augmenté de 2^{kg},300. Épithélioma.

Face. — Homme, 62 ans. Bon état général. Petite ulcération indolore à la partie moyenne du nez, avec empâtement annulaire de coloration rosée : traité depuis deux ans, sans résultat, par application de pommades diverses. En novembre 1930, une série de 12 injections d'autolysats est faite : l'ulcération s'est comblée, les tissus sous-jacents ont recouvré leur souplesse. L'état général se maintient excellent : poids stationnaire. Épithélioma baso-cellulaire.

Langue. — Homme, 60 ans. Tumeur linguale apparue en 1925, hémorragies, douleurs d'oreilles, gros ganglion maxillaire. Opéré en octobre 1925 : récurrence ganglionnaire en décembre. Radium en janvier 1926. En mars, nouvelle récurrence ganglionnaire : douleurs extrêmement violentes ayant entraîné des idées de suicide (14 cachets d'aspirine par jour). On fait 12 injections d'autolysat, dont la première le 15 mars 1926. Suppression totale des douleurs après la sixième injection. Rétrocession ganglionnaire. Quatre séries de 12 injections la première année, renouvelées tous les ans. État actuel excellent. Plus de douleurs, ni de ganglion. Le malade vaque à ses occupations très dures, mange, boit, dort, a augmenté de 11^{kg}. Épithélioma spino-cellulaire.

Ce résultat est en tous points comparable à celui qu'avait obtenu, pour un cancer de la langue, M. Charles Richet avec la sérothérapie [cf. BERETTA, *De la sérothérapie des néoplasmes* (*Trav. du Laboratoire de physiologie*, 4, p. 138)].

Ovaire. — Volumineuse tumeur de l'ovaire droit : règles irrégulières, sensation de pesanteur, état général médiocre. Opération en juillet 1929. Séries d'injections d'autolysat en octobre 1929, mars et octobre 1930. Cliniquement, pas de récurrence, bon état général : augmentation de poids de 2^{kg}, 100. Fibrosarcome.

Sein. — Femme de 71 ans. Tumeur, adénite axillaire, écoulement sanguin par le mamelon, amaigrissement. Ablation totale de l'organe en mai 1928. A la fin de la même année, mauvais état général, œdème considérable du bras, qui cède à 8 injections d'autolysat. En juin 1929, réapparition de l'œdème, qui commence à céder à la cinquième injection et disparaît complètement à la douzième. En janvier 1930, nouvelle série d'injections préventives, bien que l'état général et local soient excellents. Aucun symptôme de récurrence à l'heure actuelle. Augmentation de poids de 4^{kg}, 200. Épithélioma dendritique endocanaliculaire.

Utérus. — 55 ans. Col molasse, friable au toucher, suintements sanguins. Hématurie en mars 1929. Hystérectomie en mai 1929. En décembre, nouvelle hématurie, douleurs sus-pubiennes et lombaires. Mauvais état général : poids, 42^{kg}, 300. Une série de 12 injections en octobre 1929 amène la disparition des douleurs et le relèvement de l'état général. Nouvelle série préventive en mai et en novembre 1930. Excellent état général ; plus de symptômes locaux. Poids, 51^{kg}, 500. Épithélioma malpighien intermédiaire du col.

II. Les observations précédentes indiquent que nous ne pouvons plus considérer le cancer comme une maladie primitivement locale et qu'il s'agit, en réalité, d'une maladie d'ordre général dont la tumeur n'est que l'expression locale. Il est vraisemblable, d'après ce que nous enseigne le cancer expérimental du goudron, que le début réel de l'affection, chez l'homme, remonte à une date extrêmement éloignée, 10, 20, 30 ans peut-être.

La thérapeutique que je propose n'a nullement pour but de remplacer l'acte chirurgical. Il reste bien entendu que tout cancéreux opérable doit être opéré, mais nous ne devons pas considérer le malade opéré, même très largement, comme guéri et à l'abri désormais de toute récurrence. Si la tumeur, qui n'est qu'un effet, est enlevée, il reste toujours le terrain.

Dans les cas inopérables, le traitement doit être tenté.

D'ailleurs, le plus grand éclectisme s'impose. Le bistouri enlèvera la masse principale, mais sans garantie que des cellules ne pulluleront pas ultérieurement : les rayons agiront sur une large néoplasie en surface, sans pouvoir détruire une masse de dimensions élevées : le radium exercera sur place son action destructive sans agir efficacement sur les adénopathies situées trop loin de sa sphère d'action : les traitements généraux pourront redresser un métabolisme défectueux, modifier favorablement le terrain, mais seront impuissants à faire disparaître une tumeur volumineuse. Seule, la combinaison de ces divers procédés permettra de fixer une thérapeutique

qui, pour être rationnelle, devra être adéquate à chaque cas particulier, envisagé aussi bien quant aux divers temps de son évolution qu'au siège de la néoplasie et à l'allure clinique de celle-ci.

PHYSICO-CHIMIE PATHOLOGIQUE. — *Recherches relatives à l'action de certains amino-acides sur les points isoélectriques du sérum humain.* Note ⁽¹⁾ de MM. F. VLÈS et A. DE COULON, transmise par M. d'Arsonval.

Dans une série de publications dont le début remonte à 1923 ⁽²⁾, nous avons montré quelles relations peuvent présenter, avec l'état normal ou pathologique de l'organisme, les positions des points isoélectriques de certains éléments tissulaires (plasma musculaire, sérum, etc.), permettant de caractériser ainsi une sorte de terrain physico-chimique de l'organisme. Appliquées au problème du cancer, ces notions nous ont conduits à modifier expérimentalement l'évolution des tumeurs chez la Souris, et à constater que les substances abaissant dans certaines conditions le point isoélectrique créent un terrain réfractaire à divers types de néoplasmes; en particulier, nous avons établi ⁽³⁾ que sous l'action de certains acides aminés mélangés en proportions convenables, les cancers de goudron de la Souris sont susceptibles de fournir un grand nombre de régressions histologiques pouvant aller jusqu'à la disparition complète du tissu tumoral. L'ensemble de ces expériences n'a pas exigé moins de 15 000 Souris.

Avec l'appui des résultats acquis sur l'animal, nous avons voulu rechercher jusqu'à quel point des notions du même ordre ne pourraient pas s'introduire dans l'expérimentation thérapeutique sur l'homme. Mais ce problème, forcément plus long et plus délicat que chez l'animal, doit être abordé en quelque sorte par approximations successives : nous présentons aujourd'hui les premiers résultats relatifs à l'un des phénomènes mis en jeu.

Dans le service de M. le professeur Gunsett, que nous sommes heureux de remercier très vivement des conseils et de l'aide matérielle qu'il nous a apportés de toutes les manières, nous avons introduit dans l'organisme d'un certain nombre de cancéreux, au moyen d'une technique opératoire appropriée et sous anesthésie générale, des stocks d'acides aminés corres-

⁽¹⁾ Séance du 1^{er} décembre 1930.

⁽²⁾ Voir VLÈS et DE COULON, *Revue des notions actuelles sur un problème de physico-chimie pathologique* (*Arch. Phys. biol.*, 7, v, 1929, p. 1-64).

⁽³⁾ F. VLÈS, A. DE COULON et J. NICOD, *Comptes rendus* 189, 1929, p. 1205; 191, 1930, p. 350.

pendant au type n° III B utilisé chez la Souris (alanine-proline-cystine). Les malades ont été suivis par des recherches périodiques des points isoélectriques de leur sérum ⁽¹⁾. Il importe de noter que ces malades, comme cela est de règle dans de pareils essais, représentent de très mauvaises conditions cliniques, en ce que ce sont des porteurs de récidives ou de métastases pris à la dernière période de leur maladie, qui finissent d'épuiser toutes les ressources des thérapeutiques actuelles; d'autre part les doses que nous avons dû employer, pour des raisons de prudence toxicologique, ont été comparativement très petites par rapport à celles employées sur la Souris.

Néanmoins, malgré ces mauvaises conditions, un premier résultat ressort dès maintenant, qui est le décalage des points isoélectriques du sérum des malades : *sous l'action des substances introduites, les points isoélectriques des sérums ont subi en général une baisse notable* pouvant persister près d'un mois et demi après l'intervention; dans des cas extrêmes où les points isoélectriques étaient initialement sortis de l'échelle usuelle au delà de pH 10, pronostic grave, on les y a vu rentrer dans l'espace de quelques jours; les « globulines », invisibles dans ces cas, ont reparu dans les flocons. Des actions intercurrentes (irradiations par les rayons X; traumatismes accidentels, etc.) ont paru, comme chez la Souris, relever momentanément les points abaissés.

	Point isoélectrique pH, avant l'opération.	Dose de substance active employée.	Constatation du début de descente du point isoélectrique.	Valeur la plus basse atteinte par le point isoélectrique.	Temps après l'opération pour lequel a été constatée cette valeur.
M ^{me} D. ⁽¹⁾	pH 11	4 gr	5 ^e jour	pH 5,0	1 mois
M. K. ⁽²⁾	> 10	5 »	12 ^e »	7,8	1 mois et demi
M ^{me} E. ⁽³⁾	8,3	8 »	6 ^e »	5,8	38 jours
M. M. ⁽⁴⁾	> 10	9 » ?	8 ^e »	6,2	39 »
M ^{me} H. ⁽⁵⁾	9,5	12 »	19 ^e »	8,0	19 »
M ^{me} W. ⁽⁶⁾	> 10	14 »	12 ^e »	5,8	1 mois

Diagnostics. — ⁽¹⁾ Métastases ganglionnaires d'un néo du sein opéré. — ⁽²⁾ Métastases inguinale et abdominale d'un mélanocarcinome du pied droit. — ⁽³⁾ Épithélioma pavimenteux stratifié atypique, de la fosse nasale gauche. — ⁽⁴⁾ Épithélioma pavimenteux stratifié spinocellulaire du larynx. — ⁽⁵⁾ Épithélioma pavimenteux stratifié spinocellulaire de la face, développé sur ancien lupus. — ⁽⁶⁾ Épithélioma pavimenteux stratifié basocellulaire de la face.

⁽¹⁾ Les mesures des points isoélectriques ont été faites avec la collaboration principale de M. Bernstein, et accessoire de M^{lle} Meyer, MM. Houot, Reiss, M^{lles} Gex, Prager, Achard; la préparation des produits, avec celle de M^{lle} Meyer; la surveillance journalière des malades a été effectuée par M. Spack.

Il semble donc que nous sachions aujourd'hui modifier par une technique appropriée, au moins dans un cas particulier, les points isoélectriques du sérum de l'Homme, et cette donnée pourrait avoir sans aucun doute, si elle était susceptible de généralisation et si nous savions convenablement en jouer, des applications thérapeutiques intéressantes dans des domaines divers. Il est important de ne pas perdre de vue que les recherches précédentes avaient, chez la Souris, porté sur les points isoélectriques du plasma musculaire : d'après ce qui a été vu antérieurement, l'évolution des points isoélectriques du sérum sanguin, quoique se présentant avec un ordre de grandeur comparable à celle du muscle, offre quelquefois moins de simplicité et peut suivre moins étroitement que le plasma musculaire les variations de l'état de l'organisme.

Quant aux modifications apparues dans l'évolution des tumeurs des malades corrélativement aux perturbations des points isoélectriques du sérum, il est encore trop tôt pour pouvoir émettre à leur sujet une opinion, même préliminaire, et, malgré quelques apparences de résultats intéressants, il serait encore prématuré de tenter de tirer des caractéristiques de cas par trop disparates : il faut laisser aux recherches, fort longues, le temps de préciser leurs résultats sur ce point.

A 16^h, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16^h 15^m.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 13 octobre 1930.)

Note de M. S. Carrus, Sur l'intégration des systèmes d'équations différentielles linéaires :

Page 593, ligne 21, au début de la formule, *au lieu de* dx , *lire* λx ; à la fin, *lire* $(\lambda = ah + bk + cl)$.

Page 594, formule (2), *lire* $ay + bc + ct + d = t_1$.

Page 595, formule (2'), *lire* $t = l(y, z', t_1)$; formule (4), *lire* $L(y^{\alpha-1}, z^{\beta-1}, t_1) = 0$; formule (5), *lire* $L(Y^{\alpha-h}, Z', T) = 0$; ligne 15, *au lieu de* vers, *lire* sur; ligne 26, *au lieu de* expériences, *lire* expressions.